Caractérisation de la variabilité spatio-temporelle des qualités et des quantités de matière organique dans l'Oise, la Seine et la Marne.

G. Varrault*[1], P.T. Nguyen[2] C. Bonnot[3], C. Soares-Pereira[1], Y Guo[2], J. Parot[2], E. Parlanti[2], M.F. Benedetti[3], J. Garnier[4], S. Derenne[4], A. Gelabert[3], A. Bressy[1], L. Boudahmane[1], B. Mercier[4], A. Martinez[4], M-A. Cordier[2], L. Cordier[3], C. Anquetil[4], M. Tharaud[3], M. Saad[1]

[1] LEESU, UPEC, UPEMLV, ENPC, AgroParisTech, UMR MA 102
[2] EPOC, Bordeaux 1, Bordeaux 4, EPHE, CNRS, UMR 5805
[3] Equipe Géochimie des Eaux, Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe - UMR 7154, Paris
[4] METIS, UPMC, EPHE, CNRS, UMR 7619
* mailto:varrault@u-pec.fr

1 Introduction

La matière organique dissoute (MOD) joue un rôle important à plusieurs niveaux. Son rôle est notamment très important sur la biogéochimie des micropolluants métalliques et organiques car elle influence potentiellement leur spéciation et leur biodisponibilité. En excès dans les eaux de surface sous une forme biodégradable, elle peut conduire à des déficits en oxygène lors de sa minéralisation. En outre, d'un point de vue opérationnel, la matière organique est un paramètre clé lors de la potabilisation des eaux. Elle est notamment impliquée dans la formation de sous-produits de désinfection et dans le colmatage des membranes de traitement des eaux. Elle peut enfin être difficile à éliminer entrainant un dépassement de la norme en sortie d'usine et/ou un surcout lié à un usage plus important de réactifs. Il a été déjà démontré que l'influence de la MOD sur la spéciation des polluants, sur la formation de sous-produits de désinfection et sur le colmatage des membranes de traitement dépend des teneurs en MOD dans le milieu mais aussi pour une large part de ses propriétés physico-chimiques.

Il s'agit ici de déterminer les sources de cette matière organique. Nous souhaitons donc tracer les sources de la matière organique dans les zones peu urbanisées situées en amont de la Seine, de la Marne et de l'Oise et d'estimer leur variabilité spatio-temporelle. Les sources de matière organique dissoute sont multiples:

- Autochtone naturelle (1): provenant du biote présent dans le milieu (algues, bactéries, macrophytes),
- Allochtone naturelle (2a) : issue des sols
- Allochtone anthropique (2b) : rejets urbains domestiques et industriels.

La proportion du carbone organique dissous (COD) selon ces différentes sources variera avec la saison et la nature du bassin versant. Outre son intérêt scientifique évident en termes de biogéochimie de la matière organique, cette action devrait nous permettre de déterminer et d'expliquer les différences de concentrations de MOD observées dans les rivières Oise, Seine et Marne.

Afin d'identifier ces sources de matière organique, trois campagnes snapshot ont été menées dans le bassin de la Seine en basses eaux (novembre 2011 et août 2012) et en hautes eaux (février 2013). Ces campagnes ont été menées sur un grand nombre de sites localisés principalement à l'amont de l'agglomération parisienne.

2 Matériel et méthodes

2.1 Les campagnes de prélèvement (campagnes « snapshot »)

La localisation des sites échantillonnés durant les trois campagnes snapshot est présentée respectivement sur les figures 1, 2 et 3. Le descriptif complet des stations échantillonnées ainsi que leurs codes sont mentionnés dans le tableau 1 ci-dessous. Ces codes sont utilisés dans certaines figures de ce rapport.

Les deux campagnes de basses eaux ont été menées en novembre 2011 et en août/septembre 2012 à des conditions de débits similaires (environ 100 $m^3.s^{-1}$ à Austerlitz). Le débit restitué par les grands lacs de Seine contribue à environ 50% en août/septembre 2012 contre seulement 20% en novembre 2011 (soutien étiage tardif). La campagne de hautes eaux s'est déroulée en février 2013 avec des débits de 280 m^3s^{-1} pour l'Oise à Creil, de à 700 m^3s^{-1} pour la Seine à Alfortville et de 350 m^3s^{-1} pour la Marne à Gournay.

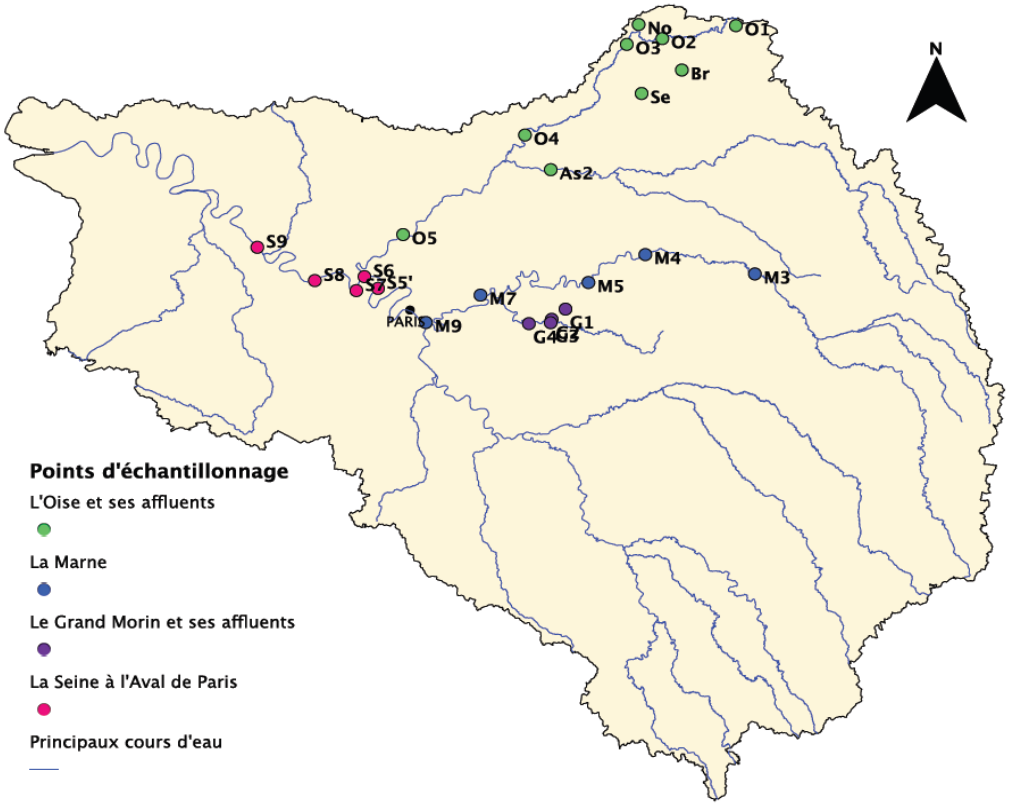

Figure 1 : Localisation des stations échantillonnées durant la campagne snapshot de novembre 2011 (basses eaux)

+

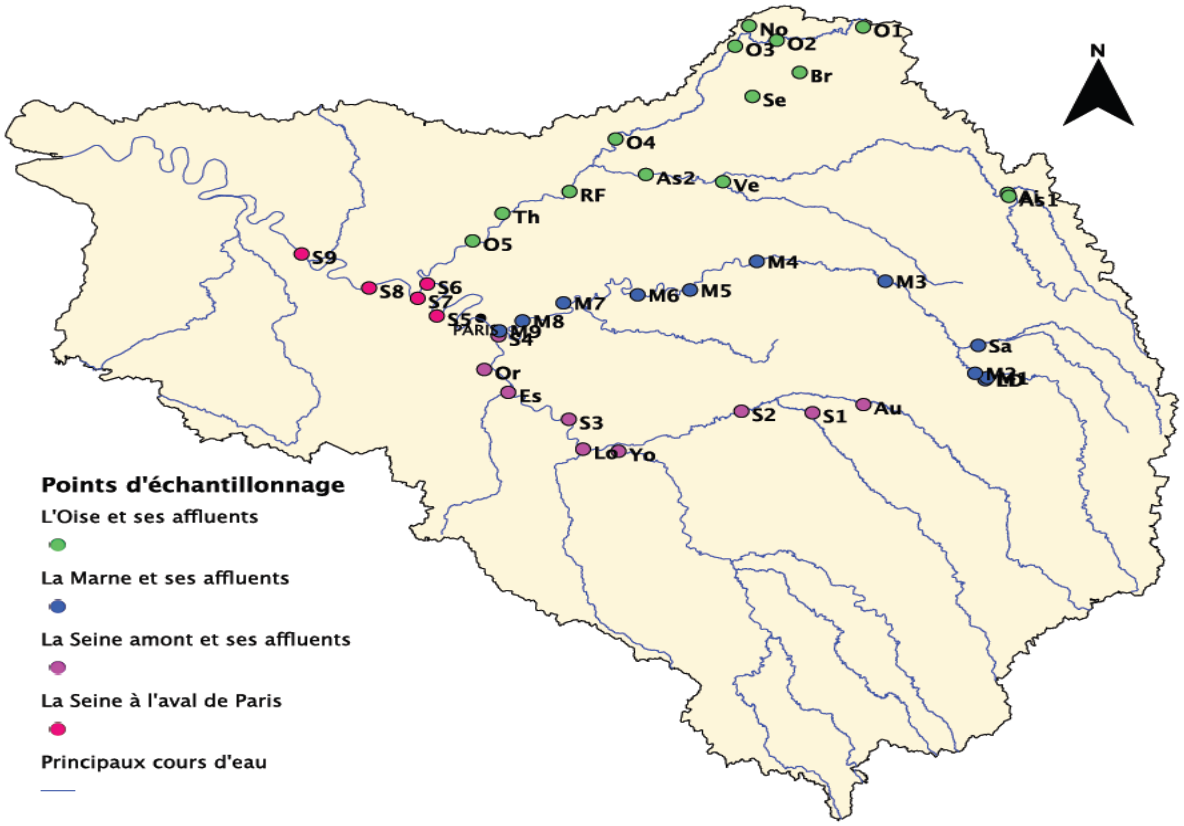

Figure 2 : Localisation des stations échantillonnées durant la campagne snapshot d'août/septembre 2012 (basses eaux)

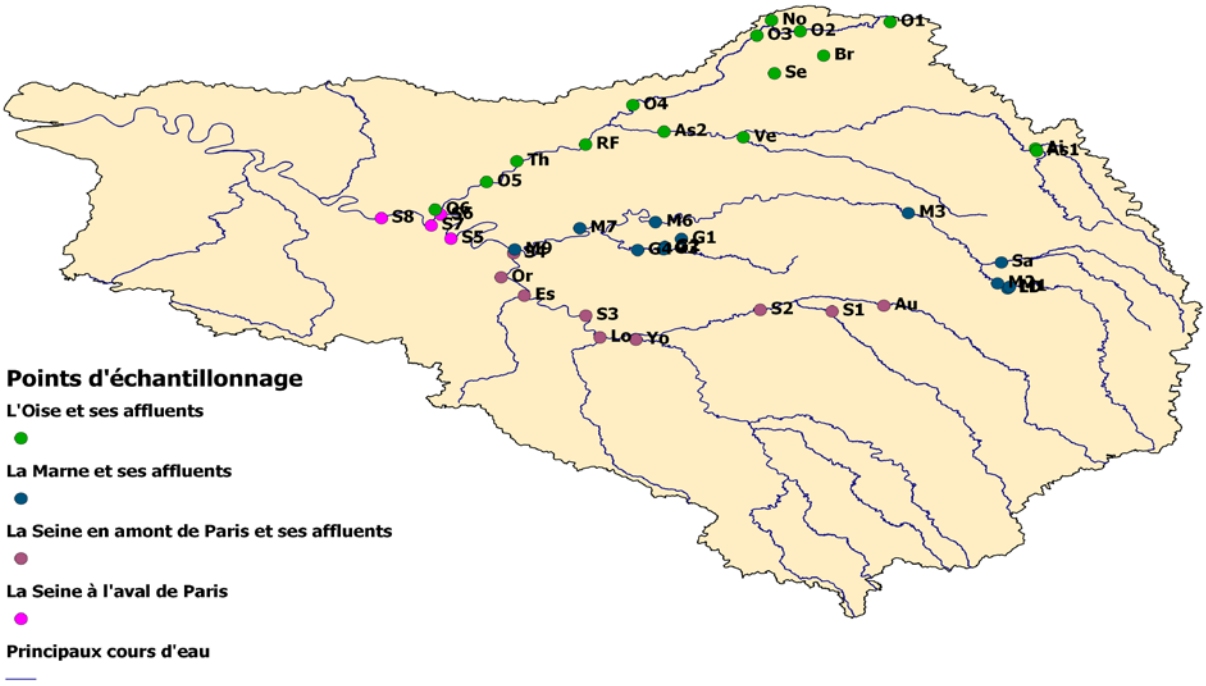

Figure 3 : Localisation des stations échantillonnées durant la campagne snapshot de février 2013 (hautes eaux)

Tableau 1 : Descriptif et codes des stations échantillonnées durant les trois campagnes snapshot

Sous-bassin	Rivière - Station	Code	Sous-bassin	Rivière – Station	Code	Sous-bassin	Rivière - Station	Code
Gd Morin-Marne	Rû de Fosse Rognon (Melarchez)	G1	**OISE**	La Vesle (Ciry)	Ve	**Seine**	Aube (Arcis/Aube)	Au
Gd Morin-Marne	Rû des Avenelles (Moulin)	G2	**OISE**	Aire (Termes)	Ai	**Seine**	Essonne (Corbeil-Essonnes)	Es
Gd Morin-Marne	Rû de l'Orgeval (Theil)	G3	**OISE**	Aisne (Senuc)	As1	**Seine**	Loing (Moret/Loing)	Lo
Gd Morin-Marne	Grand Morin (Tresmes)	G4	**OISE**	Aisne (Vic/Aisne)	As2	**Seine**	Orge (Savigny/Orge)	Or
Marne	Lac de Der (Arrigny)	LD	**OISE**	La rivière brune (Houry)	Br	**Seine**	Seine (Mery/Seine)	S1
Marne	Marne (Larzicourt)	M1	**OISE**	Le Noirrieu (Tupigny)	No	**Seine**	Seine (Marnay/Seine)	S2
Marne	Marne (Moncetz l'Abbaye)	M2	**OISE**	Oise (Forêt Hirson)	O1	**Seine**	Seine (Fontaine le port)	S3
Marne	Marne (Matougues)	M3	**OISE**	Oise (Proisy)	O2	**Seine**	Seine (Alfortville)	S4
Marne	Marne (Dormans)	M4	**OISE**	Oise (Macquigny)	O3	**Seine**	Seine (Bougival)	S5
Marne	Marne (Saulchery)	M5	**OISE**	Oise (Ribécourt-Dreslincourt)	O4	**Seine**	Seine (Conflans Ste Honorine)	S6
Marne	Marne (Sammeron)	M6	**OISE**	Oise (Beaumont/Oise)	O5	**Seine**	Seine (Poissy)	S7
Marne	Marne (Annet/Marne)	M7	**OISE**	Oise (Neuville/Oise)	O6	**Seine**	Seine (Porcheville)	S8
Marne	Marne (Neuilly/Marne)	M8	**OISE**	Ruisseau forestier Compiègne	RF	**Seine**	Seine (Vernon)	S9
Marne	Marne (Saint Maurice)	M9	**OISE**	La Serre (Crecy/Serre)	Se	**Seine**	Yonne (Cannes-Ecluse)	Yo
			OISE	Le Therain (Cramoisy)	Th			

2.2 Les outils de caractérisation de la matière organique

La matière organique contenue dans les échantillons a été caractérisée par un grand nombre de techniques différentes. Ces techniques sont présentées succinctement ci-dessous.

2.2.1 La concentration en carbone organique dissous

Pour la mesure du COD, un volume de 38 ml d'échantillon filtré à 0.7µm à travers un filtre grillé à 450°C, est introduit dans un tube en verre préalablement grillé à 450°C aussi. 2ml d'acide orthophosphorique sont ajoutés dans le tube qui est conservé à 5°C jusqu'au jour d'analyse. L'analyse est effectuée dans un délai généralement inférieur à une semaine. Les concentrations en carbone organique dissous ont été mesurées à l'aide d'un appareil Shimadzu TOC-V CSN. Le principe de la mesure consiste en une oxydation catalytique à haute température (680°C) du carbone organique contenu dans les échantillons filtrés, acidifiés (HCl 2N) à pH 2 et purgés pendant 6 minutes avec de l'air synthétique (qualité 5.0, Linde Gas) pour éliminer le carbone inorganique. Pour chaque échantillon le résultat donné est la moyenne d'au moins trois mesures satisfaisantes en termes d'écart type et de coefficient de variation. L'appareil est étalonné à l'aide d'une solution standard de phtalate de potassium $C_6H_4(CCOK)(COOH)$ diluée à différentes concentrations. Différentes gammes d'étalonnage ont été utilisées en fonction de la concentration en COD des échantillons afin d'optimiser la précision des mesures. La limite de quantification est de 0,3 $mgC.l^{-1}$.

2.2.2 Le fractionnement de la MOD

Afin de caractériser la répartition du carbone organique dissous entre les fractions hydrophobes (HPO), transphilique (TPI) et hydrophile (HPI), la MOD des différents échantillons prélevés a été fractionnée selon des critères de polarité. Pour ce faire, nous avons décidé de choisir les deux résines présentant la meilleure adsorption DAX-8 et XAD-4 (composées de méthacrylate de polyméthyle) afin de retenir d'une part la fraction hydrophobe (HPO) et d'autre part la fraction transphilique (TPI) de la MOD. La rétention de la matière organique sur ces résines repose sur un équilibre soluté/résine, contrôlé par les propriétés physicochimiques de la surface.

2.2.3 Le carbone organique dissous biodégradable (CODB)

Le carbone organique dissous biodégradable est mesuré selon la méthode des bioessais (Servais et al., 1995). Le carbone organique dissous est mesuré au temps T0 du prélèvement/filtration et après 50j d'incubation (Tfin) à l'obscurité, sous agitation et à la température du laboratoire (20°C). La différence entre le T0 et le Tfin représente la quantité de carbone biodégradable.

Le matériel utilisé (stockage de l'eau, appareil à filtration) est lavé à l'eau distillée, puis à l'eau milliQ et rincé à l'eau du point pour chacune des stations de prélèvement. L'eau est filtrée à travers un filtre GF/F grillé à 500°C pendant 5h. Le filtrat est conservé dans un tube en verre grillé de 40ml auquel on ajoute de l'acide (0,1 ml H_2SO_4 4 M dans 30 ml). Pour le bioessai, 200 ml d'eau filtrée sont versés dans un flacon en verre grillé et ensemencés en bactéries avec 2 ml d'eau brute. Après incubation, 50 ml d'eau du bioessai sont filtrés et conservés comme pour le T0. L'analyse du carbone est réalisée avec un TOC analyser (Aurora 1030 TOC Analyser, O-I Analytical) avec une précision de ± 0.01 ppm.

2.2.4 La spectroscopie d'absorption UV-visible

L'une des principales caractéristiques que le spectre d'absorption peut permettre de déterminer est l'aromaticité de la matière organique contenue dans l'échantillon. Deux paramètres sont généralement utilisés pour caractériser l'aromaticité d'un échantillon :

- *le SUVA*

$$\text{SUVA} = \frac{\text{Abs}_{254}}{[\text{COD}]} \times 100$$

où Abs_{254} est l'absorbance à 254 nm et [COD] est la concentration en COD en $mg.L^{-1}$.

- *le pourcentage d'aromaticité*

Il a été calculé à partir de l'absorbance à 280 nm

$$\text{aromaticité}(\%) = 0{,}05 \times \frac{\text{Abs}_{280}}{[\text{COD}]} + 6{,}74$$

où Abs_{280} est l'absorbance à 280 nm et [COD] est la concentration en COD en $mol.L^{-1}$.

Le rapport de pentes spectrales S_R (pente 275–295 nm / pente 350–400 nm) calculé à partir des spectres d'absorbance UV-Visible permet d'estimer la variation du poids moléculaire de la MOD. Quand S_R augmente le poids moléculaire diminue.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé (Jasco V-560) est équipé d'un tube à décharge au deutérium (190 à 350 nm) et d'une lampe à incandescence à filament de tungstène (330 à 900 nm), d'un double monochromateur (réseau plan) pour la sélection des longueurs d'onde et d'un photomultiplicateur (qui permet de transformer l'intensité lumineuse reçue en un signal électrique) comme détecteur. Bien que l'appareil fonctionne en mode double faisceau, il est utilisé en mode simple faisceau : le signal de référence (cuve + solvant) n'est pas acquis simultanément avec l'échantillon mais avant l'échantillon et soustrait manuellement afin d'utiliser exactement la même cuve dans les deux acquisitions.

2.2.5 La spectrofluorimétrie

Les propriétés de fluorescence de la MOD permettent d'obtenir des informations sur la structure et les propriétés générales des macromolécules. La fluorescence est une technique très sensible qui permet de caractériser la MOD à partir d'un échantillon aqueux de faible volume sans nécessité de concentration ou d'extraction. Pour caractériser la MOD, la fluorescence tridimensionnelle (3D) est généralement utilisée. Cette technique consiste à accumuler les spectres d'émission acquis pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation. Les données quantitatives et qualitatives à prendre en compte sont l'intensité et la position des maxima de fluorescence qui varient en fonction de la nature et de l'origine des échantillons et dépendent des espèces moléculaires fluorescentes qu'ils contiennent.

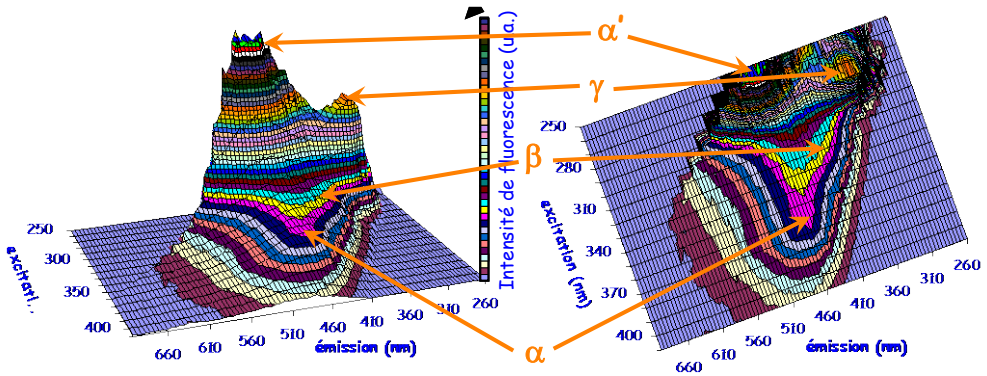

Figure 4 : Exemple de spectre de fluorescence 3D et sa projection dans le plan

Le spectre 3D obtenu est interprété par la présence de pics et de rapports d'intensité caractéristiques. Les principales bandes généralement observées pour les eaux naturelles sont mentionnées sur un spectre 3D et sa projection dans le plan sur la Figure 4 et dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Fluorophores majeurs dans les eaux naturelles.

Pics	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
α	330 - 350	420 - 480	Substances type humiques
α'	250 - 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
β	310 - 320	380 - 420	Matériel récent, composante biologique
γ	270 - 280	300 - 320	Tyrosine, tryptophane ou protéines + activité bactérienne

Les indices de fluorescence HIX et BIX sont également déterminés afin d'estimer les sources et le degré de maturation de la MOD fluorescente.

La détermination de l'indice d'humification HIX est basée sur le fait que l'avancement des processus d'humification conduit à une augmentation du rapport C/H, i .e. à une augmentation de l'aromaticité de la MOD. Cette augmentation entraîne un déplacement du spectre de fluorescence vers les plus grandes longueurs d'onde d'émission. L'indice HIX est calculé en réalisant le rapport des deux aires définies respectivement par l'intervalle **L**: 300-345 nm et **H:** 435-480 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 250 nm. L'indice d'humification HIX est alors donné par le rapport **H/L**.

Lorsque le degré d'aromaticité de la matière organique augmente, l'indice HIX augmente. En d'autres termes, de fortes valeurs de HIX indiquent la présence d'un matériel organique humifié. Les valeurs de HIX diminuent lorsque la fluorescence de la MOD est déplacée vers les courtes longueurs d'onde, i.e. pour des composés présentant un degré d'aromaticité moins important et des masses moléculaires plus faibles.

L'indice BIX est calculé à partir du spectre d'émission à 310 nm en divisant l'intensité de fluorescence émise à 380 nm, qui correspond au maximum d'intensité de fluorescence de la bande β quand elle est isolée, par celle émise à 430 nm, qui correspond au maximum de la bande α. Une augmentation de l'indice BIX est liée à une présence plus marquée du fluorophore β dans les échantillons d'eaux naturelles. Puisque le fluorophore β est lié à l'activité biologique autochtone, l'indice BIX permet de juger de la production de matière organique dissoute due à cette activité. Les fortes valeurs de cet indice traduisent une origine autochtone prépondérante de la MOD et la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu.

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluorolog SPEX Jobin-Yvon FL3-22, équipé de doubles monochromateurs à l'excitation et à l'émission. Les échantillons sont placés dans des cuves en quartz de 1cm de trajet optique, thermostatées à 20°C. Les spectres de fluorescence 3D sont générés par l'enregistrement successif de 17 spectres d'émission (260-700nm) à des longueurs d'ondes d'excitation prises tous les 10nm entre 250 et 410 nm. Les spectres 3D des échantillons sont obtenus par soustraction du spectre 3D d'un blanc d'eau ultrapure (Millipore, Milli-Q).

Un algorithme trilinéaire de décomposition nommé PARAFAC (Parallel Factor Analysis) a été utilisé sous le logiciel Matlab (DOMFluor toolbox). PARAFAC est une procédure multidimensionnelle qui permet de traiter un jeu de donnée à 3 dimensions dans sa globalité. C'est une méthode d'analyse de données consistant à construire un modèle linéaire, en estimant les spectres d'excitation et d'émission de F fluorophores et le coefficient appliqué à chacune de ces matrices, afin de pouvoir recomposer le cube de données.
On analyse ainsi un ensemble d'échantillons dans lequel chaque matrice d'excitation et d'émission est un mélange de F composants fluorescents différents.

On considère :

- $x_{i,j,k}$ comme l'intensité de fluorescence d'un échantillon i donné, mesuré au couple de longueurs d'onde d'excitation-émission (j, k),
- $a_{i,f}$ comme facteur de fluorescence (produit de la concentration et du rendement quantique) du fluorophore f (f variant de 1 à F) dans l'échantillon i (variant de 1 à I)
- $b_{i,f}$ comme valeur du spectre d'absorption du fluorophore f à la longueur d'onde j
- $c_{i,f}$ comme valeur du spectre d'émission du fluorophore f à la longueur d'onde k
- $\varepsilon_{i,j,k}$ comme résidus (bruit et autres variations non expliquées par le modèle)

La loi de Beer–Lambert donne :

$$\forall i,j,k \qquad x_{i,j,k} = \Sigma^{F}_{f=1}\, a_{i,f}\, b_{i,f}\, c_{i,f} + \varepsilon_{i,j,k}$$

Ainsi à partir d'un jeu d'échantillons comprenant autant de matrices d'excitation et d'émission de fluorescence, les trois inconnues a, b et c sont estimées par PARAFAC en fonction du nombre de fluorophores F fixé et validé pour le modèle le plus approprié, c'est à dire celui présentant des résidus minimum tout en conservant un maximum d'information sans que celle-ci soit répétée. Le modèle a été contraint à la non-négativité des valeurs et le mode « split half analysis » a été utilisé pour valider les composants identifiés.

Il convient d'avoir un nombre élevé d'échantillons pour que l'analyse soit plus précise et le modèle plus fiable.

2.2.6 La RMN du 13C

Les échantillons des campagnes "étiage" d'août-septembre 2012 et de « crue » de février 2013 ont été analysés par RMN du ^{13}C à l'état solide pour caractériser la nature des fonctions chimiques présentes dans la MO. Entre 3 et 10 L ont été filtrés sur des filtres GFF qui ont été grattés pour récupérer la MO.

Les spectres ont été enregistrés à 125 MHz sur un spectromètre Bruker AV 500 en utilisant une séquence de polarisation croisée (temps de contact 1 ms) et rotation à l'angle magique à 14 kHz dans un rotor de diamètre 4 mm. Le délai entre deux séquences est de 1s. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au tetraméthylsilane. Entre 16000 et 250000 scans ont été accumulés pour chaque spectre, soit une durée d'acquisition de 5 à 70 h.

Les échantillons analysés sont :

- Ruisseau forestier Compiègne (RF) pour les campagnes 2012 et 2013
- Sénuc situé sur l'Aisne (As1) pour les campagnes 2012 et 2013
- Termes situé sur l'Aire (Ai) pour les campagnes 2012 et 2013
- Moret/Loing (Lo) pour les campagnes 2012 et 2013
- Conflans sainte Honorine (S6) pour la campagne 2012 et 2013
- Cramoisy sur le Thérain (Th) pour la campagne 2012

3 Résultats et discussion

3.1 Les concentrations en carbone organique dissous (COD)

Pour la campagne snapshot de novembre 2011 (Figure 5) effectuée en basses-eaux, nous pouvons constater que les valeurs de COD sont légèrement plus importantes dans les zones amont de l'Oise et de l'Aisne comparées au bassin de la Marne. La Seine à l'amont de Paris n'a pas été échantillonnée durant cette première campagne snapshot et ne peut par conséquent pas être comparée à la Marne ou à l'Oise. La Marne présente des valeurs de COD faibles, inférieures à 2 mgC.L^{-1} en légère augmentation à Saint Maurice (M9) avec 2,1 mgC.L^{-1}. Pour l'Oise, les valeurs sont plus élevées puisque les valeurs de COD sont de l'ordre de 2,7 mgC.L^{-1} à Ribecourt (Oise amont O4) et Vic/Aisne (As2) et de 2,5 mgC.L^{-1} à Beaumont/Oise (O5) près de la confluence avec la Seine. Un échantillon a également été prélevé sur la partie amont, très forestière, de l'Oise (O1) et présente une valeur de COD de 4 mgC.L^{-1}.

Dans la Seine, les concentrations en COD sont élevées, particulièrement à l'aval de la STEP Seine-Aval, avec une augmentation de 40% de la concentration en COD (de 2,6 à 3,6 mgC.L^{-1}). Ceci est tout à fait cohérent avec le débit mesuré le jour du prélèvement (103 m^{3}s^{-1} à Austerlitz) le débit moyen quotidien de la STEP Seine Aval (≅ 18 m^{3}s^{-1}) et la concentration en COD dans les rejets traités de la STEP (10 à 15 mgC.L^{-1}).

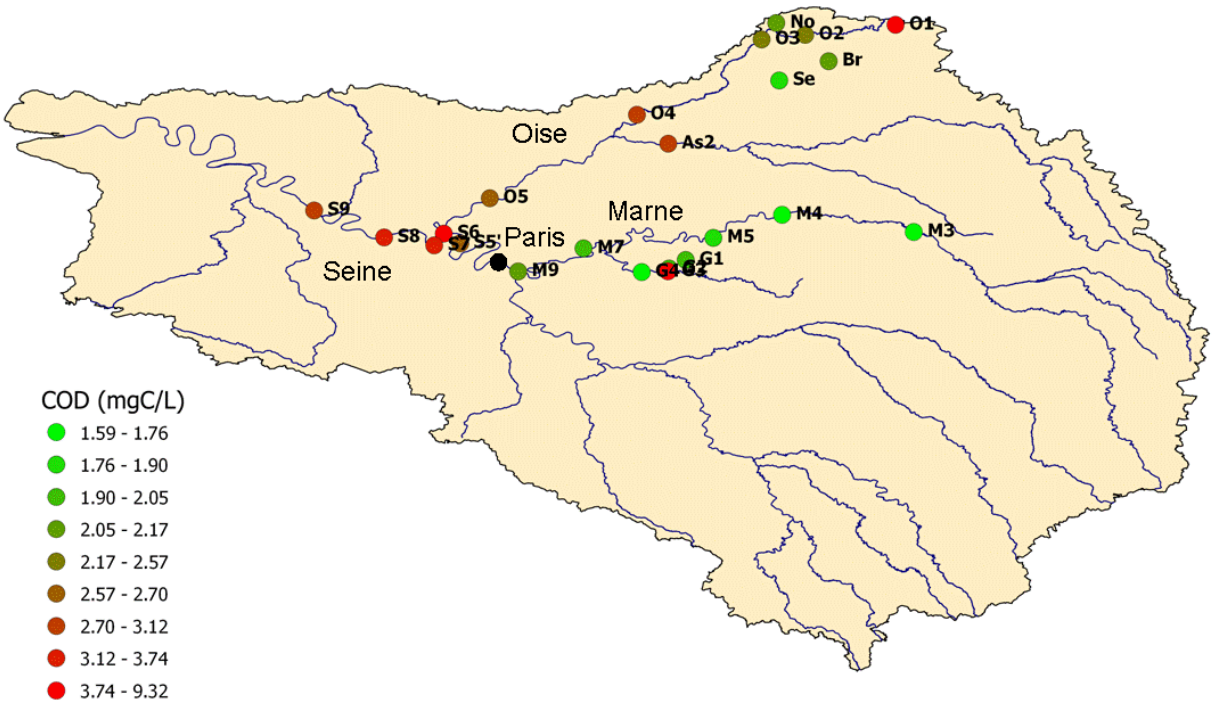

Figure 5 : Concentrations en carbone organique dissous (COD) pour les sites échantillonnés durant la campagne de novembre 2011 (basses eaux)

Pour la campagne de l'été 2012 (basses eaux), les valeurs de COD sont globalement de l'ordre de 2 à 2,5 mgC.L^{-1} sur l'ensemble des rivières du bassin avec des valeurs très légèrement supérieures dans le cas de l'Oise (Figure 6). Dans le cas de l'axe Seine, comme en 2011, les valeurs sont

nettement supérieures avec une augmentation de la concentration en COD de 2,4 à 3,2 mgC.L^{-1} à l'aval de l'agglomération en raison des rejets urbains (notamment ceux de la STEP Seine-Aval) faiblement dilués. Contrairement à la campagne de novembre 2011 les deux échantillons provenant des zones forestières, O1 et RF (cf. Tableau 1), ne présentent pas des valeurs de COD sensiblement plus élevées que celles des autres sites du bassin (respectivement 1,9 et 2,9 mgC.L^{-1}). Nous pouvons rappeler que même si ces deux campagnes ont été effectuées dans des conditions de débits similaires (environ 100 m^3.s^{-1} à Austerlitz), le débit issu des grands lacs de Seine représente environ 50% en août/septembre 2012 contre seulement 20% en novembre 2011 (soutien étiage tardif).

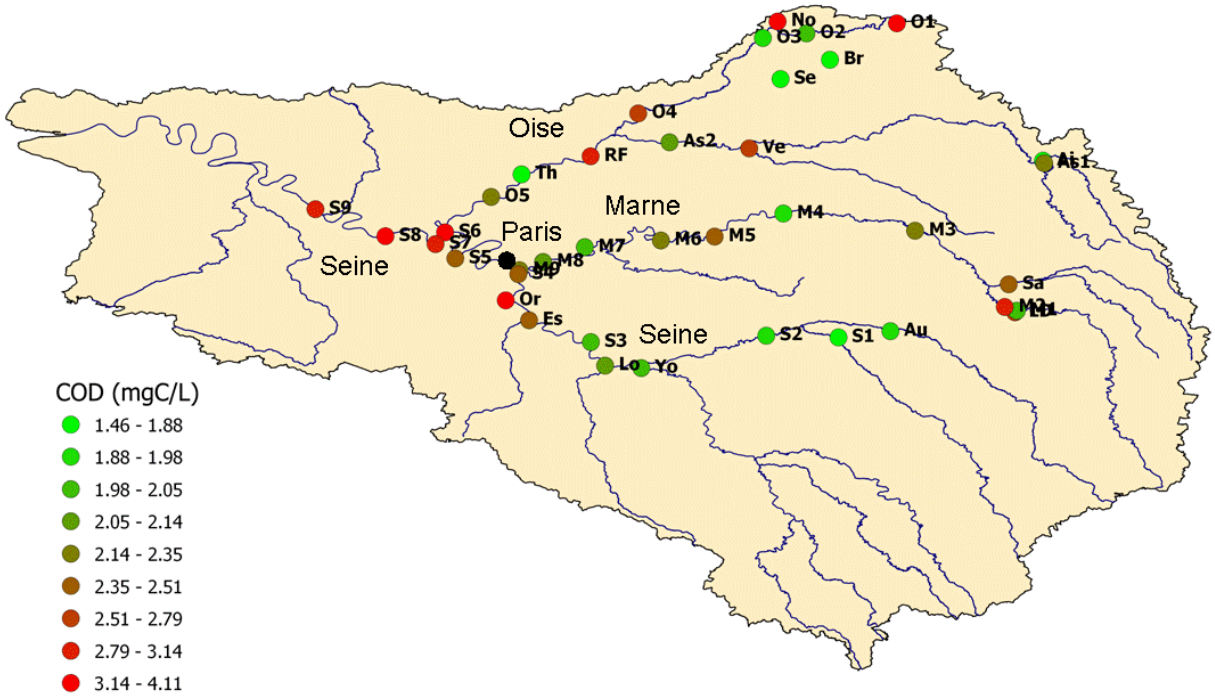

Figure 6 : Concentrations en carbone organique dissous (COD) pour les sites échantillonnés durant la campagne d'août/septembre 2012 (basses-eaux)

En 2013, pendant la crue les valeurs sont faibles sur les zones amont de la marne (1 à 1,5 mgC.L^{-1}) puis augmentent progressivement (2 mgC.L^{-1}). On observe un comportement proche sur la Seine, avec un accroissement de 1,5 mgC.L^{-1} à l'amont à 2,5 mgC.L^{-1} à l'aval, sans effet significatif cette fois des rejets urbains Parisiens en raison de leur forte dilution. Sur le bassin de la Seine, de très grandes différences existent d'un affluent à l'autre avec l'Aube et l'Yonne qui présentent des valeurs faibles au contraire du Loing, de l'Essonne et de l'Orge qui présentent des valeurs élevées, au delà de 4 mgC.L^{-1}.
Sur le bassin de l'Oise, les valeurs sont globalement plus élevées (3 mgC.L^{-1}) notamment pour l'Aisne et les zones forestières de l'amont du bassin et la forêt de Compiègne.

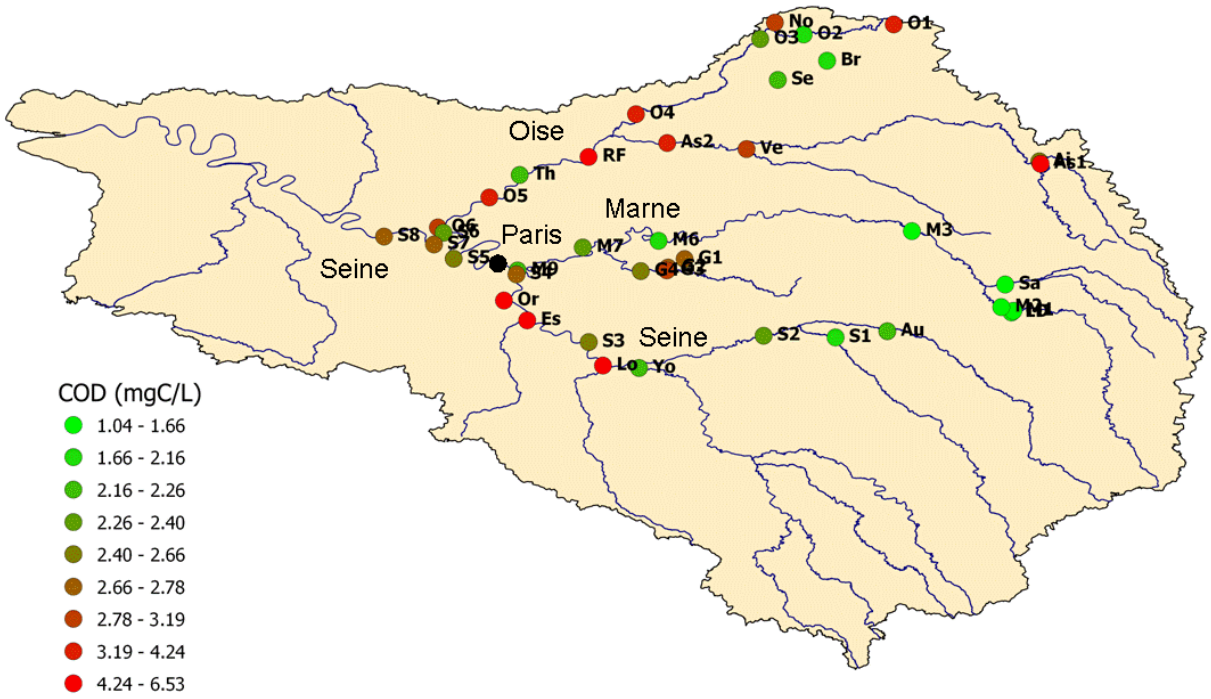

Figure 7 : Concentrations en carbone organique dissous (COD) pour les sites échantillonnés durant la campagne de février 2013 (hautes eaux)

Outre une importante variabilité spatiale des valeurs de COD, les trois campagnes ont également permis de mettre en évidence la variabilité temporelle :

- Sur le bassin de la Marne, nous observons des valeurs nettement plus élevées en 2012 (basses-eaux) surtout à l'amont (la Saulx, dans la restitution du lac du Der). Cela pourrait être dû à la production autochtone de matière organique.
- Sur le bassin de l'Oise, à l'aval et pour certains affluents (Aisne, Aire), les valeurs de COD les plus élevées sont observées en période de crue (2013). Au contraire, à l'amont (zone forestière), les valeurs les plus élevées sont observées à l'étiage.
- Sur le bassin de la Seine, il existe peu de variabilité temporelle à l'amont de Paris. A l'aval de Paris les valeurs sont plus élevées à l'étiage (2011 et 2012) en raison de la faible dilution des rejets urbains. Certains affluents présentent des valeurs très élevées en crue (2013) (Loing, Essonne, Orge)

3.2 Le fractionnement de la matière organique dissoute

La matière organique dissoute contenue dans les échantillons prioritaires a été fractionnée selon des critères de polarité.

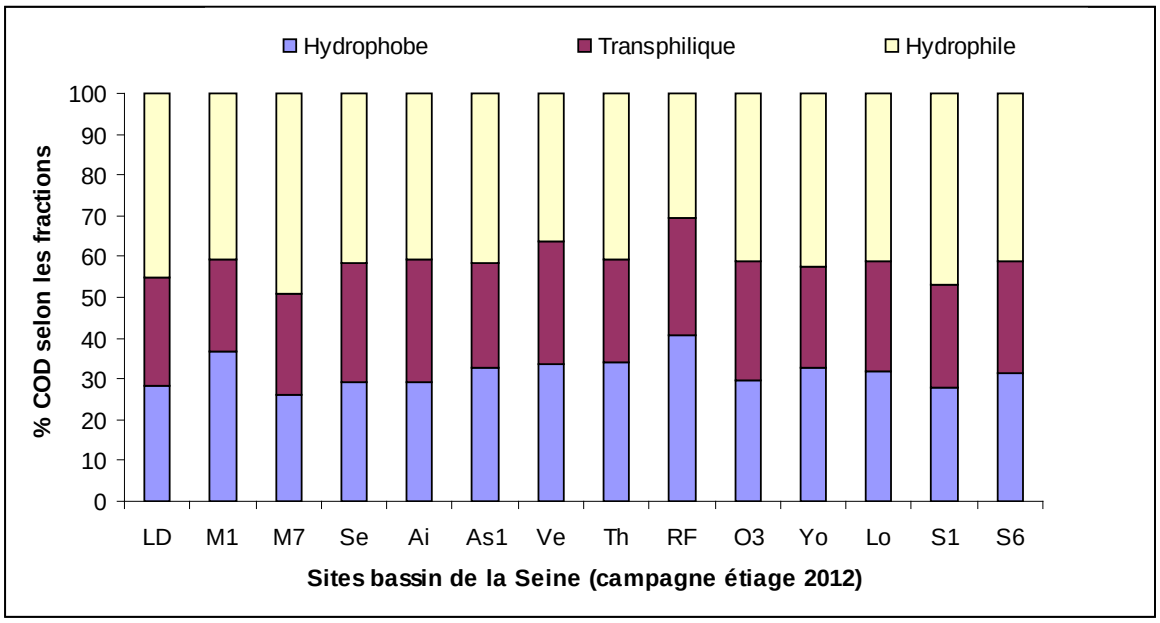

Figure 8 : Répartition du carbone organique dissous (%) selon les fractions hydrophobe, transphilique et hydrophile pour les sites prioritaires échantillonnés durant la campagne d'août/septembre 2012 (basses-eaux)

La répartition du COD entre les différentes fractions est illustrée à la Figure 8 pour la campagne d'août/septembre 2012. Globalement la répartition du COD entre les trois fractions varie peu d'une station à l'autre avec des fractions hydrophobe (HPO), transphilique (TPI) et hydrophile (HPI) qui représentent en moyenne respectivement 31%, 27% et 42%. Nous pouvons noter une proportion de MO hydrophile légèrement plus importante dans les bassins de la Marne et de la Seine comparée aux bassins de l'Oise. Cette faible hydrophobicité est tout à fait en cohérence avec les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Zeinab Matar (Matar Z., 2012). Cela confirme donc la faible proportion de MOD humifiée à cette période et une prépondérance de matière organique fraîche peu mature sans doute due à une production autochtone.

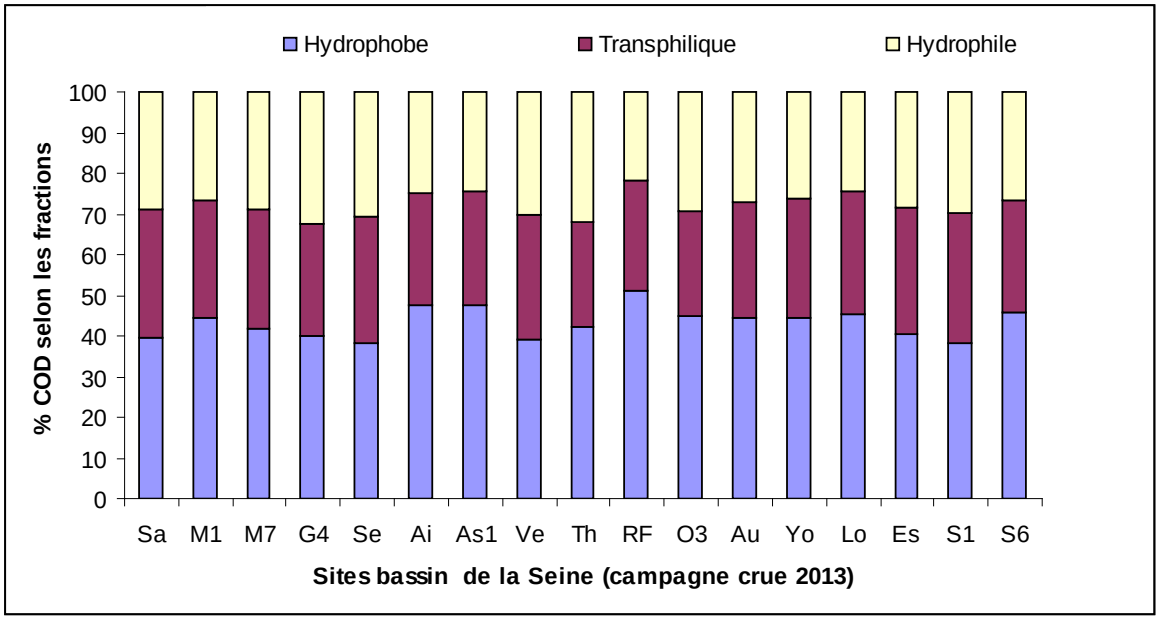

Figure 9 : Répartition du carbone organique dissous (%) selon les fractions hydrophobes, transphilique et hydrophile pour les sites prioritaires échantillonnés durant la campagne de février 2013(crue)

La répartition du COD entre les différentes fractions est illustrée à la Figure 9 pour la campagne de février 2013. Comme en 2012, la répartition du COD entre les trois fractions varie assez peu d'une station à l'autre. Les fractions hydrophobes (HPO), transphilique (TPI) et hydrophile (HPI) représentent en moyenne respectivement 43%, 29% et 28%. Comme attendu, une forte augmentation (+40%) de la fraction hydrophobe est observée ainsi qu'une forte diminution de la fraction hydrophile (-33%). Cela est sans doute dû à un apport de MO terrigène plus important en raison du lessivage des sols.

Grâce à un suivi mensuel de la MO à l'amont de l'agglomération parisienne, il a pu être mis en évidence par les travaux de thèse de Zeinab Matar (2012) menés dans le cadre du Piren-Seine, que la fraction hydrophobe pouvait dépasser 60% en automne (octobre-novembre) à la reprise du ruissellement et du lessivage des sols. Cette hydrophobicité décroit ensuite lors des crues d'hiver (≅ 45% du COD), ce qui correspond à notre campagne de 2013. Les valeurs les plus faibles sont observées en période de basses eaux en raison de la production autochtone et également du faible apport terrigène.

3.3 Le carbone organique dissous biodégradable (CODB)

La fraction biodégradable est faible en hautes eaux de l'ordre de 2% à 3 %, alors qu'elle est bien plus élevée en période de basses eaux, d'environ 23 % en novembre 2011 et de 28% en août 2012. Cette proportion atteint 35 % dans la Marne en août 2012, rivière la plus eutrophe des 3 affluents principaux. La fraction biodégradable est logiquement associée à la matière organique jeune, celle du phytoplancton en l'occurrence. De manière surprenante, la proportion de carbone biodégradable atteint en février, lors de la crue, 8.4 % dans l'Oise contre 2.2 % dans la Marne, 2.2 et 2.8 % dans la Seine et Basse Seine respectivement. La concentration en carbone organique dissous atteint en même temps 3.5 mgC/L en moyenne sur l'Oise, ce qui montre qu'une crue d'hiver est une source de carbone dissous, en provenance du lessivage des berges par exemple, qui présente encore une part de dégradabilité.

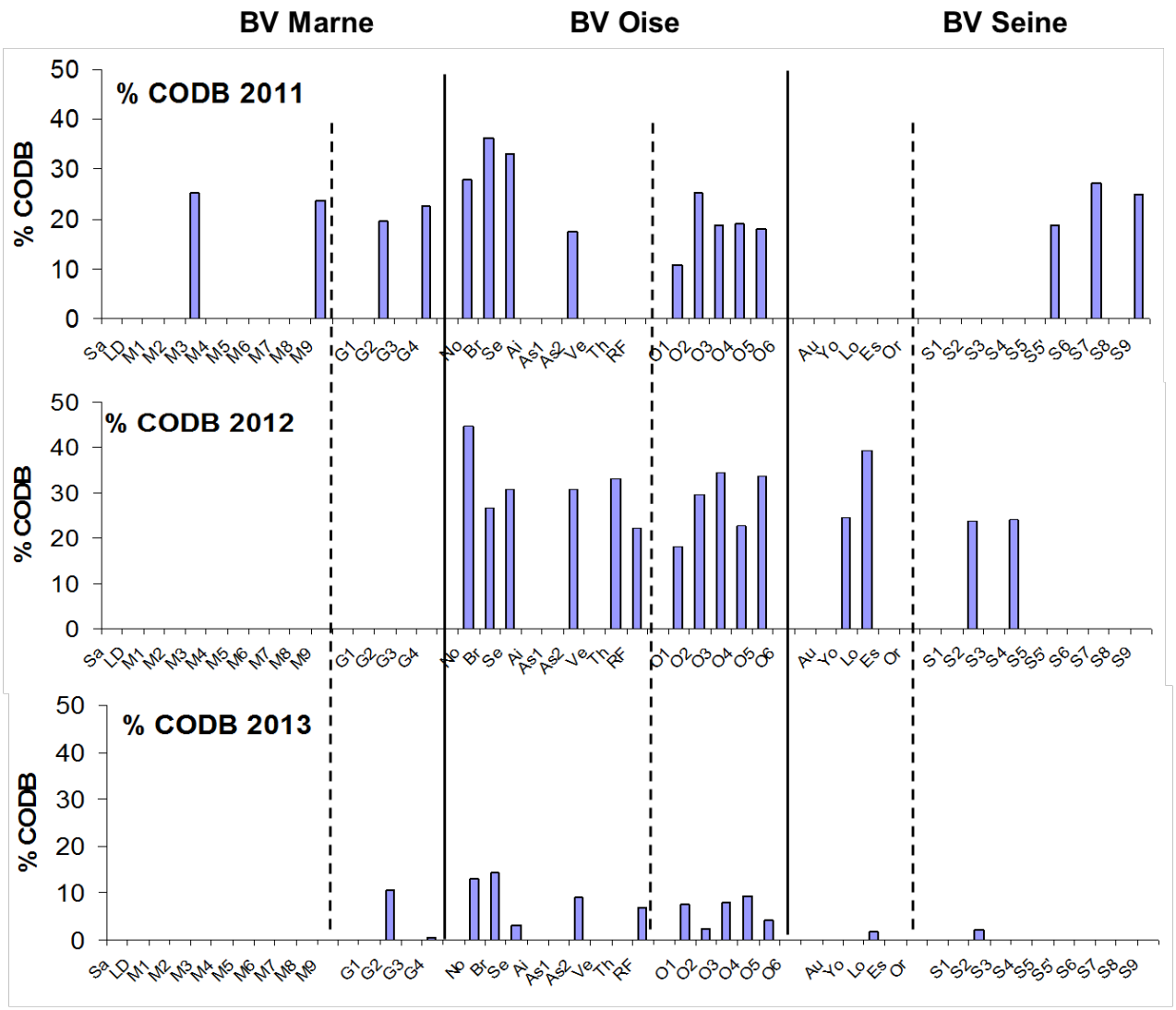

Figure 10 : Pourcentage de carbone organique dissous biodégradable (CODB) pour l'Oise, la Marne et la Seine les campagnes de basses eaux en novembre 2011 et en août 2012 et de hautes eaux en février 2013.

3.4 La spectrofluorescence 3D

L'ensemble des échantillons des campagnes snapshot de novembre 2011, août/septembre 2012 et février 2013 ont été analysés par fluorescence 3D.
Les concentrations en carbone organique fluorescent en août/septembre 2012 et février 2013 sont plus faibles qu'en novembre 2011. Les échantillons de Seine sont caractérisés par une plus forte proportion de composés de type protéique, notamment pour les échantillons en aval de Paris, traduisant une plus forte activité biologique dans ces eaux.

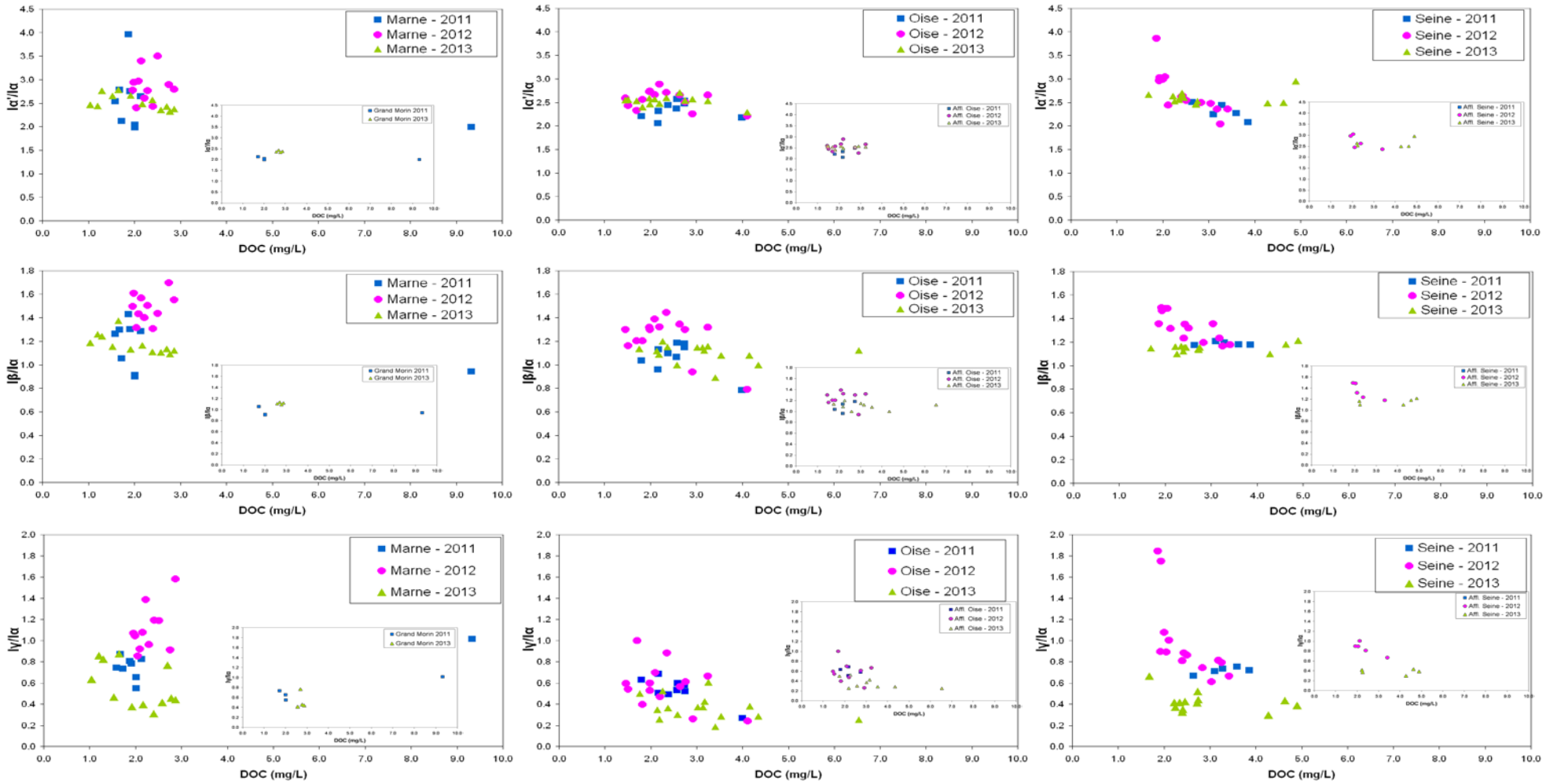

Figure 11 : Distribution des rapports d'intensités de fluorescence (Iα'/Iα, Iβ/Iα et Iγ/Iα) en fonction des teneurs en COD pour les bassins de la Marne à gauche, de l'Oise au milieu et de la Seine à droite. En petit : distributions pour les affluents uniquement.

D'un point de vue qualitatif, l'examen des rapports d'intensités des principales bandes de fluorescence caractéristiques d'un matériel récent et d'origine plutôt autochtone (α', β et γ) sur la bande α spécifique du matériel le plus humifié, donc plus ancien, est intéressant car il permet d'estimer les contributions relatives des différentes composantes de la MOD et le type de matériel en présence. La Figure 11 présente les distributions de ces rapports d'intensités des principales bandes de fluorescence en fonction de la teneur en COD.

On observe des variations très nettes de la qualité de la MOD entre les 3 périodes de prélèvement pour les bassins de la Marne et de la Seine alors que les résultats sont moins discriminants pour le bassin de l'Oise.

Les valeurs de ces rapports sont majoritairement plus élevées pour les échantillons de la campagne snapshot de 2012. Ceci tend à montrer la présence d'un matériel organique fluorescent plus récent et une plus forte contribution biologique en septembre 2012.

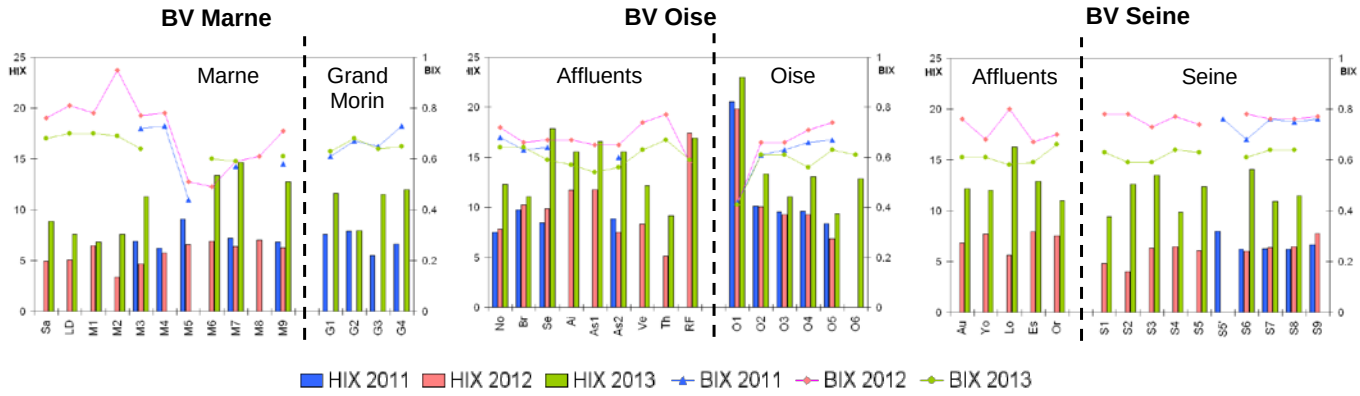

Figure 12 : Variation des indices HIX (histogrammes) et BIX (courbes). Comparaison des campagnes de 2011, 2012 et 2013 et des 3 bassins versants.

Les indices de fluorescence HIX et BIX montrent également des variations spatiales de la qualité de la MOD (Figure 12). Les plus fortes valeurs de l'indice HIX, traduisant le matériel organique le plus mature et aromatique, sont observées dans le bassin de l'Oise et de façon logique les maximales en zones forestières (O1 et RF). L'ensemble des échantillons est globalement caractérisé par une activité biologique en moyenne relativement élevée (BIX>0.6), les plus fortes valeurs étant observées en Seine en 2011 et 2012 et dans le bassin de la Marne en 2012.

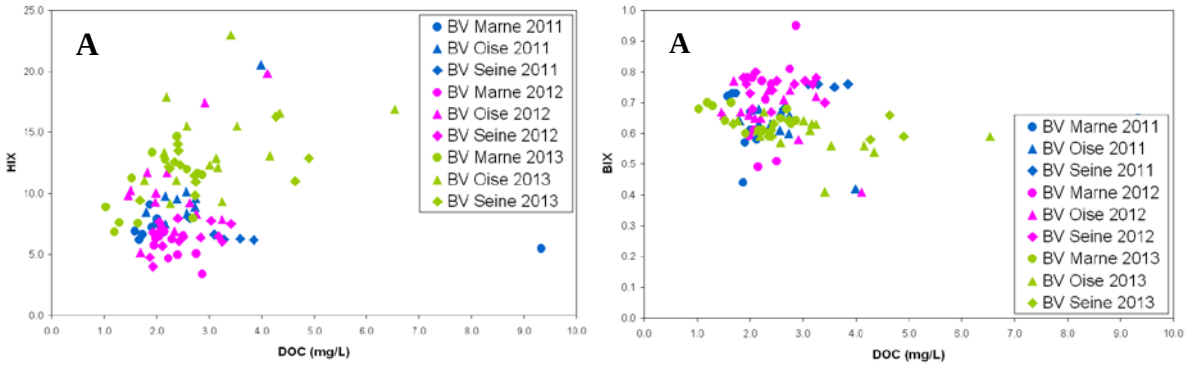

Figure 13 : Variation des indices de fluorescence HIX (A) et BIX (B) en fonction des teneurs en COD.

La période de crue (2013) est caractérisée par de fortes valeurs de HIX (Figures 13A et 14) alors que les plus faibles valeurs sont observées en période d'étiage (2012) et majoritairement associées à de fortes valeurs de BIX, traduisant une forte activité biologique pour ces échantillons (Figures 13B et 14)

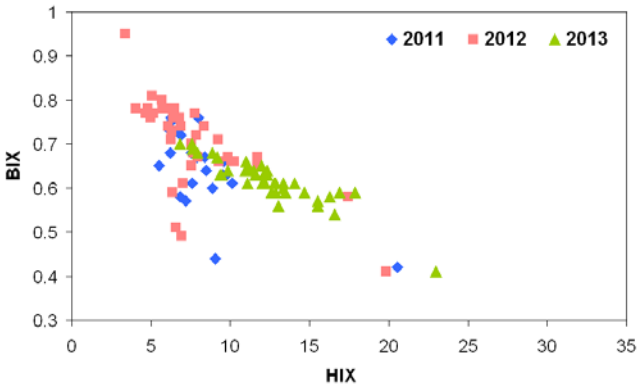

Figure 14 : Variation de l'indice BIX en fonction de l'indice HIX.

Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence de l'ensemble des 102 échantillons des trois campagnes snapshot ont été traitées par PARAFAC. Un modèle à 7 composants (Figure 15) a ainsi pu être déterminé, expliquant 99,8 % de la variabilité du jeu de données.

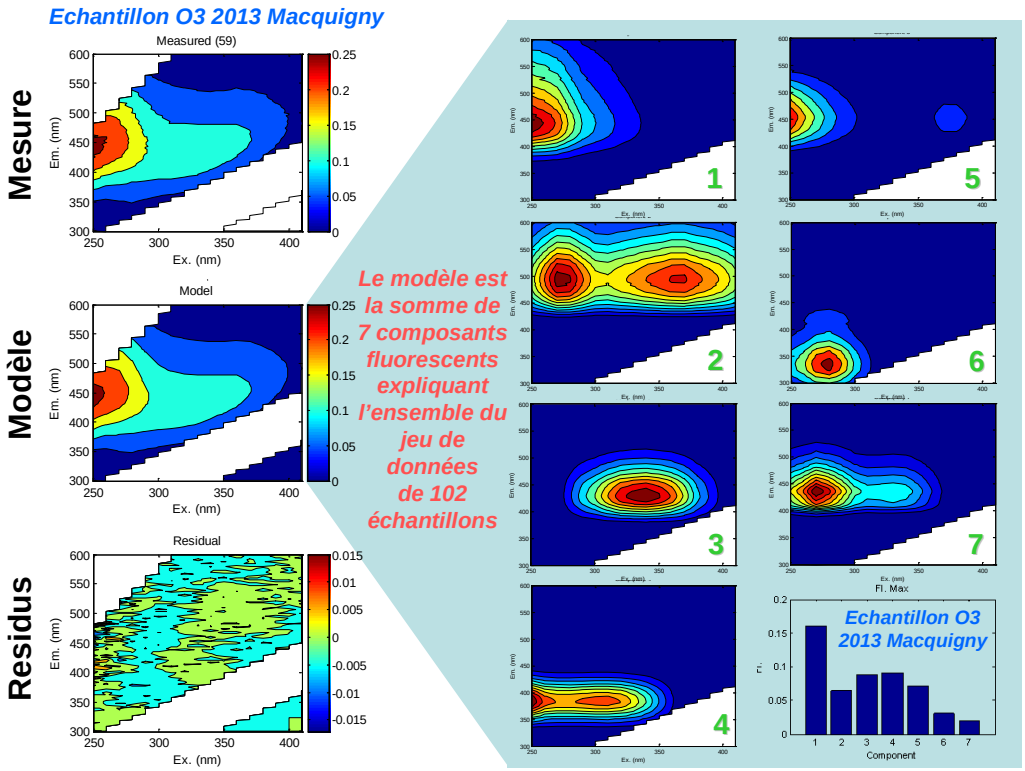

Figure 15 : Modèle à 7 composants déterminé par PARAFAC Echantillon O3 Macquigny de 2013 pris comme exemple.

Le composant 4 est similaire au fluorophore β et le composant 6 correspond au matériel de type protéique (fluorophore γ). Les composants 1, 2 et 3, quant à eux, s'apparentent à du matériel de type humique (fluorophores α' et α).

La Figure 16 présente les variations de ces 7 composants pour l'ensemble des échantillons. Comme mentionné précédemment les intensités des composants sont plus fortes en 2011 traduisant des concentrations en matériel fluorescent plus élevées. Pour 2011 et 2012 nous observons des distributions de ces 7 composants très différentes d'un bassin versant à l'autre mettant en évidence des caractéristiques de matériel organique différentes et spécifiques pour chaque bassin. Au contraire, pour la campagne de crue de 2013, la distribution des 7 composants est beaucoup plus homogène avec le composant 1 dominant pour l'ensemble des échantillons et des caractéristiques plus humiques traduisant la présence d'un matériel organique majoritaire certainement d'origine terrigène.

L'analyse statistique des données a montré une variation temporelle de la distribution des 7 composants représentatifs de la MOD (Figure 17) avec un composant 7 bien plus représenté en 2011. D'autre part, les boîtes à moustaches de la figure 18 mettent à nouveau en évidence une variation des caractéristiques de la MOD en fonction des sites de prélèvement et une différenciation des sous-bassins étudiés.

Ces variations spatio-temporelles sont illustrées par la figure 19. Les distributions des 7 composants dont dominées par le composant 1 pour l'année 2013 mais également pour le bassin de l'Oise quelque soit la campagne de prélèvement. Bien que la dispersion pour le composant 7 soit très importante pour les échantillons de la Marne, ce composant semble caractériser ce sous-bassin, en tout cas pour les échantillons M5 à M9 (figure 16). Les échantillons de la Seine (2011 et 2012) se singularisent avec une signature particulière prédominée par les composants 3, 4 et 5.

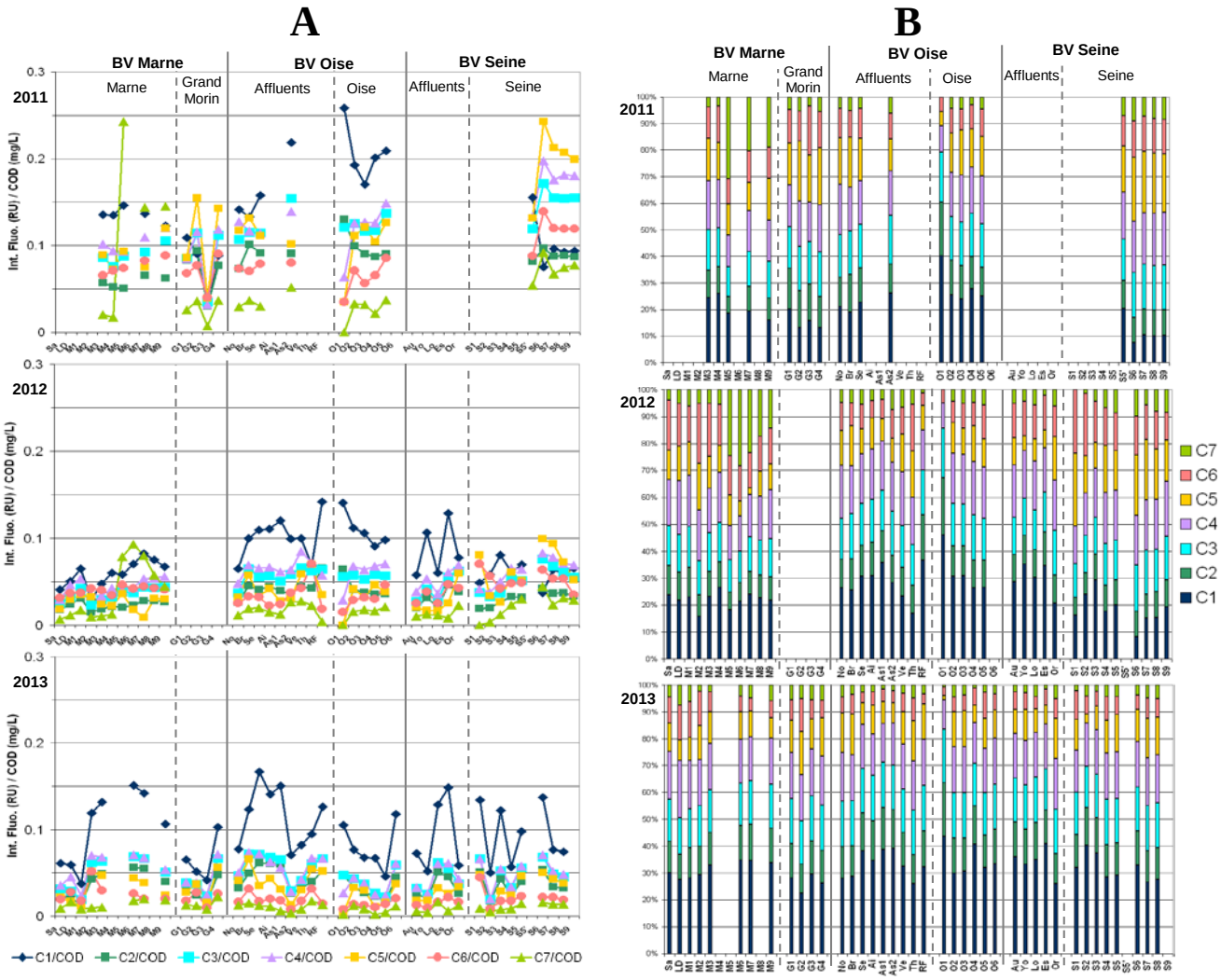

Figure 16 : Distribution des 7 composants déterminés par PARAFAC
A : intensité normalisée par rapport aux teneurs en COD - B : pourcentage.

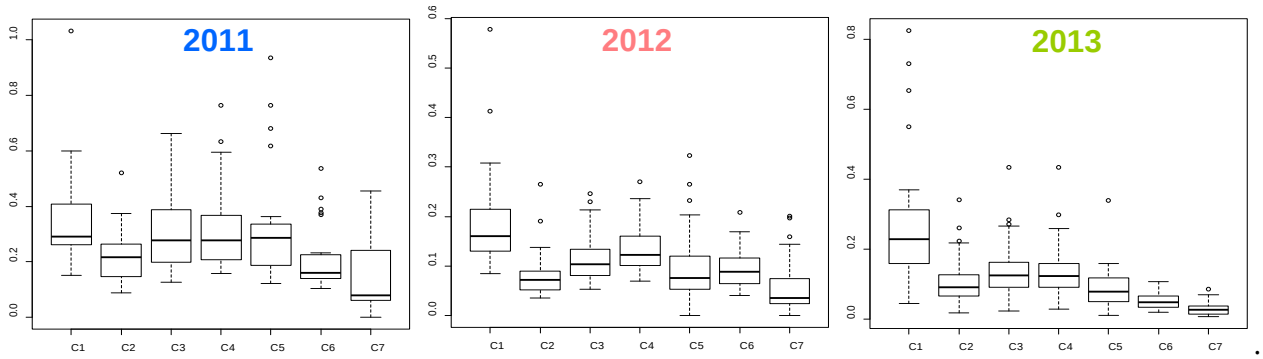

Figure 17 : Distribution des 7 composants par campagne de prélèvement.

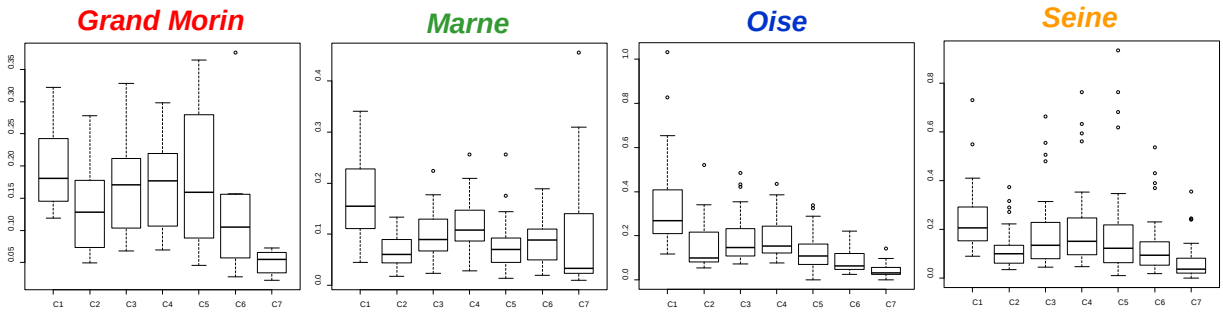

Figure 18 : Variation spatiale de la distribution des 7 composants.

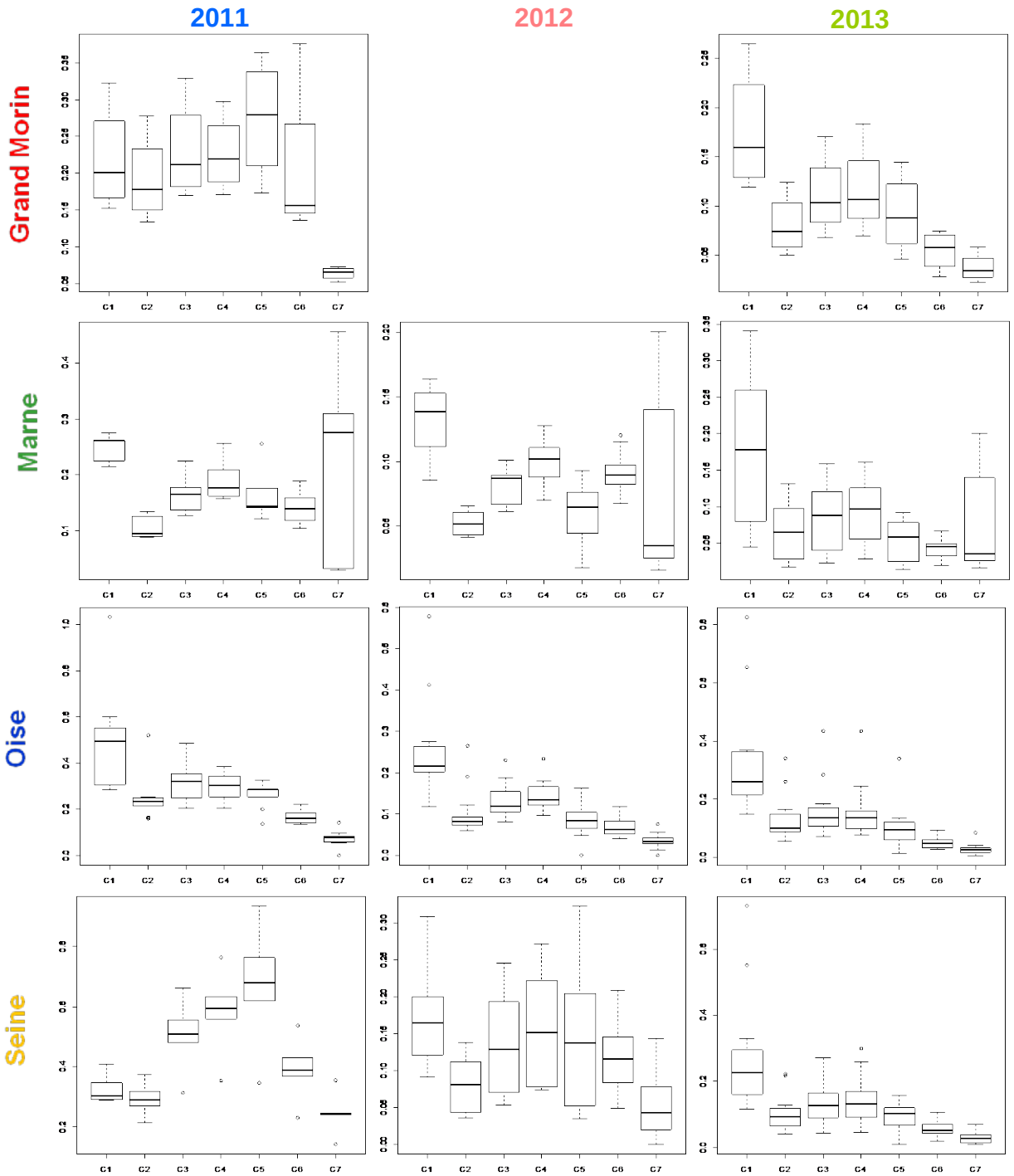

Figure 19 : Distribution des 7 composants par sous-bassin et par campagne.

3.5 La spectrophotométrie UV – Visible

L'indice SUVA est globalement plus élevé pour les échantillons de la campagne snapshot de novembre 2011 (Figure 20) sauf pour les échantillons de la Marne et pour S6 où les plus fortes valeurs sont obtenues en 2013.

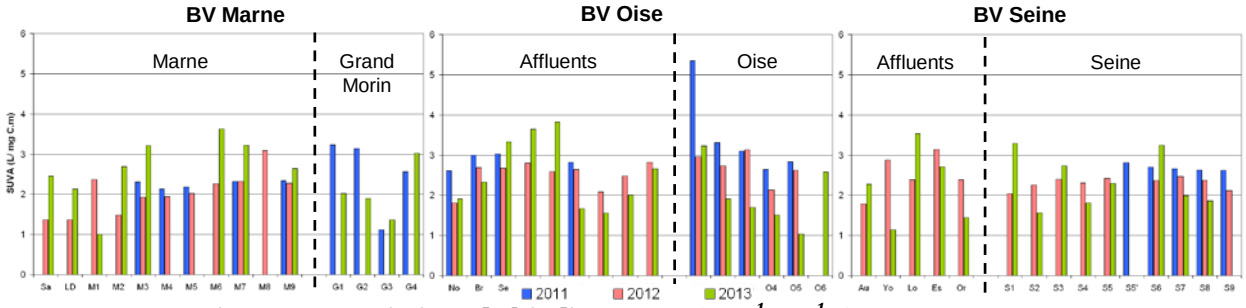

Figure 20 : Variations de l'indice SUVA ($L.m^{-1}.mg^{-1}C$)

La Figure 21 présente la variation des rapports des pentes spectrales S_R pour l'ensemble des sites et des campagnes de prélèvement. Les échantillons de la Marne (2011 et 2012) sont caractérisés par le matériel organique de plus faible poids moléculaire. Les échantillons de la Seine en 2012 sont également caractérisés par une MOD de faible poids moléculaire. Le matériel de plus haut poids moléculaire est observé pour les échantillons de Grand Morin et les échantillons des trois bassins en 2013. Il n'a pas été observé de relations entre poids moléculaire et indice d'humification ou pourcentage d'aromaticité (Figure 22).

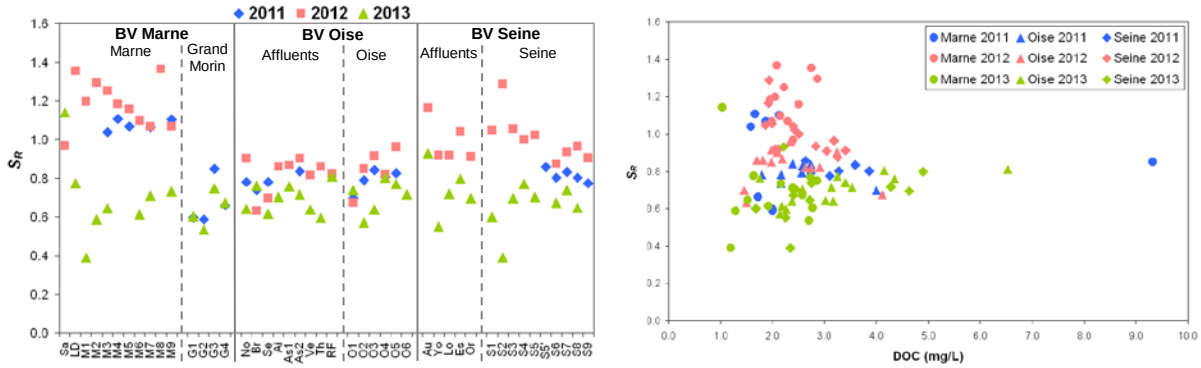

Figure 21 : Distribution du rapport de pentes spectrales S_R (A) - Variation du rapport S_R en fonction des teneurs en COD (B)

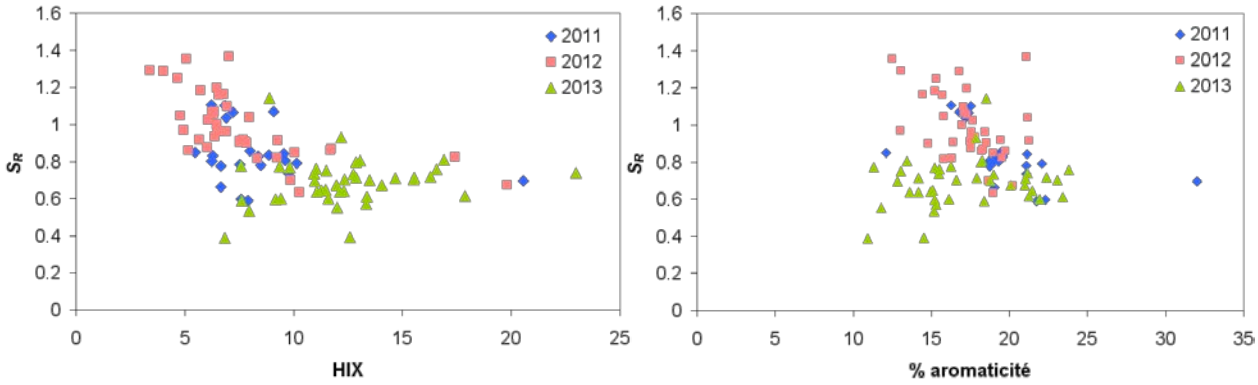

Figure 22 : Variation du rapport S_R en fonction (A) de HIX et (B) du pourcentage d'aromaticité

3.6 Analyse en composantes principales des données spectroscopiques

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée en utilisant comme variables les 7 composants déterminés par l'analyse PARAFAC, les indices d'absorbance (S_R, % aromaticité et SUVA), les indices de fluorescence (HIX, BIX, Iα'/Iα, Iβ/Iα et Iγ/Iα) et les intensités de fluorescence (Iα', Iα, Iβ et Iγ) / COD (Figure 23).

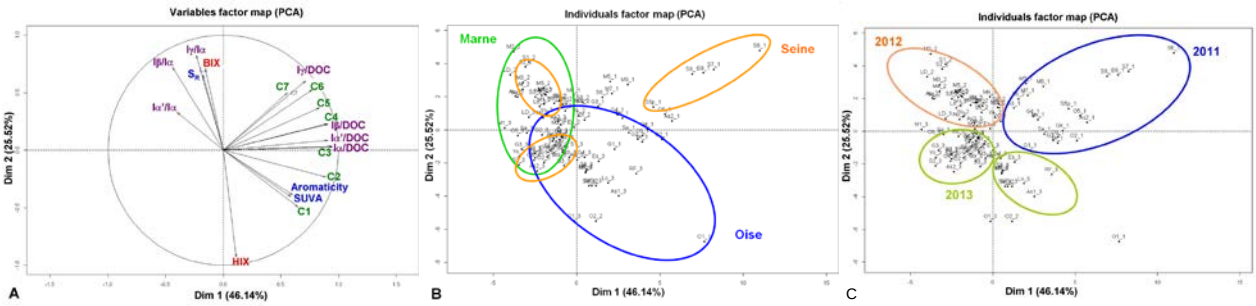

Figure 23 : Analyse des données spectroscopiques par ACP

La Figure 23-A montre que les composants 4, 5, 6 et 7 apparaissent plutôt liés à l'activité biologique. Le composant 4 est, comme déjà mentionné, similaire au fluorophore β. Les composants 1, 2 et 3, quant à eux, sont plutôt liés à l'aromaticité et au matériel de type humique.

L'analyse ACP a permis de différencier les bassins de la Seine, de l'Oise et de la Marne (Figure 23-B). Les échantillons du sous-bassin de l'Oise sont caractérisés par une MOD plus mature, aromatique alors que ceux des sous-bassins de la Seine et de la Marne présente une MOD majoritairement liée à une forte activité biologique.

L'analyse ACP a également permis de différencier les 3 campagnes de prélèvement (Figure 23-C), faisant à nouveau ressortir le caractère plus mature, aromatique de la MOD de l'ensemble des échantillons prélevés en période de crue. Les échantillons de 2011 et 2012 sont eux caractéristiques d'une forte activité biologique, les échantillons de 2012 se différenciant par de plus faibles poids moléculaires et un caractère plus récent de la MOD.

L'analyse des propriétés optiques de la MOD a permis de discriminer différentes sources de matières organiques et de mettre en évidence des variations tant qualitatives que quantitatives de cette MOD. Ces variations sont à la fois liées aux conditions hydrologiques (crue, étiage) et aux spécificités des sites géographiques (différenciation des 3 sous-bassins).

3.7 La RMN du ^{13}C

Les spectres des échantillons prélevés dans le ruisseau de la forêt de Compiègne (**RF**) et dans l'Aisne à Senuc (**As1**) sont présentés à la figure 24. Les spectres sont caractérisés par plusieurs régions correspondant à différents types de carbone. Ils présentent tous un massif plus ou moins large et plus ou moins bien résolu entre 0 et 100 ppm correspondants aux carbones aliphatiques au sens large. Dans ce massif, on distingue les carbones engagés dans des chaînes hydrocarbonées (0-50 ppm) de ceux liés à des hétéroéléments (O et N principalement) entre 50 et 100 ppm. Ces derniers comprennent notamment les carbones des groupes méthoxyles (CH_3-O) de la lignine à 56 ppm et les carbones des carbohydrates (autour de 70 ppm auquel il faut ajouter le pic à 105 ppm). Le massif entre 120 et 140 ppm correspond aux carbones engagés dans des doubles liaisons C=C oléfiniques ou aromatiques. On peut parfois observer un signal vers 150 ppm caractéristique des phénols de la lignine. Le pic autour de 175 ppm est attribué aux fonctions carboxyliques (acides, esters ou amides).

Pour une campagne donnée d'échantillonnage, de nettes différences sont observées entre les spectres des eaux prélevées. Ainsi, en étiage, les spectres de la MOP provenant du ruisseau de la forêt de Compiègne (**RF**), du Thérain (**Th**) et du Loing (**Lo**) sont dominés par de la MO fraîche, principalement polysaccharidique. Ils présentent également un signal de lignine marqué, indicateur d'une forte contribution

terrestre. Les spectres de la MOP prélevée dans la Seine à Conflans (**S6**) et sur l'Aire à Termes (**Ai**) sont caractérisés par un rapport signal/bruit beaucoup plus faible et un spectre moins bien résolu. Toutefois, surtout pour **S6**, on observe une nette diminution du signal des C aliphatiques et des carbohydrates par rapport aux C aromatiques ce qui doit être le signe d'un MO plus humifiée. La MOP prélevée dans l'Aisne à Senuc (**As1**) présente une situation intermédiaire avec une diminution des carbohydrates mais un signal de C aliphatique encore dominant.

La comparaison entre les deux campagnes révèle également des différences entre les sites. Ainsi pour **Ai**, on ne note pas de différences entre le spectre enregistré en hautes et basses eaux alors que pour les autres sites, des variations de composition chimique sont observées. Les spectres de **RF** et de **Lo** en hautes eaux sont similaires entre eux, révélant une perte relative des carbohydrates par rapport aux basses eaux. La tendance inverse est observée pour **As1** dont la MOP de hautes eaux semble plus fraîche que celle de basses eaux. Ces tendances devront être validées par les spectres de RMN des autres sites et surtout par les analyses en pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse, ces dernières permettant une analyse au niveau moléculaire.

Une nette augmentation de COD est observée pour **RF**, **Lo** et **As1** entre les 2 campagnes. Pour les deux premiers, cet apport de MO lors de la crue correspond à de la MO moins fraîche (apport d'eaux souterraines ?) que celle présente en étiage, alors que pour **As1** c'est l'inverse (apport d'eaux de lessivage de surface ?). Pour **Ai** la quantité de COD a peu varié de même que la composition chimique de la MO.

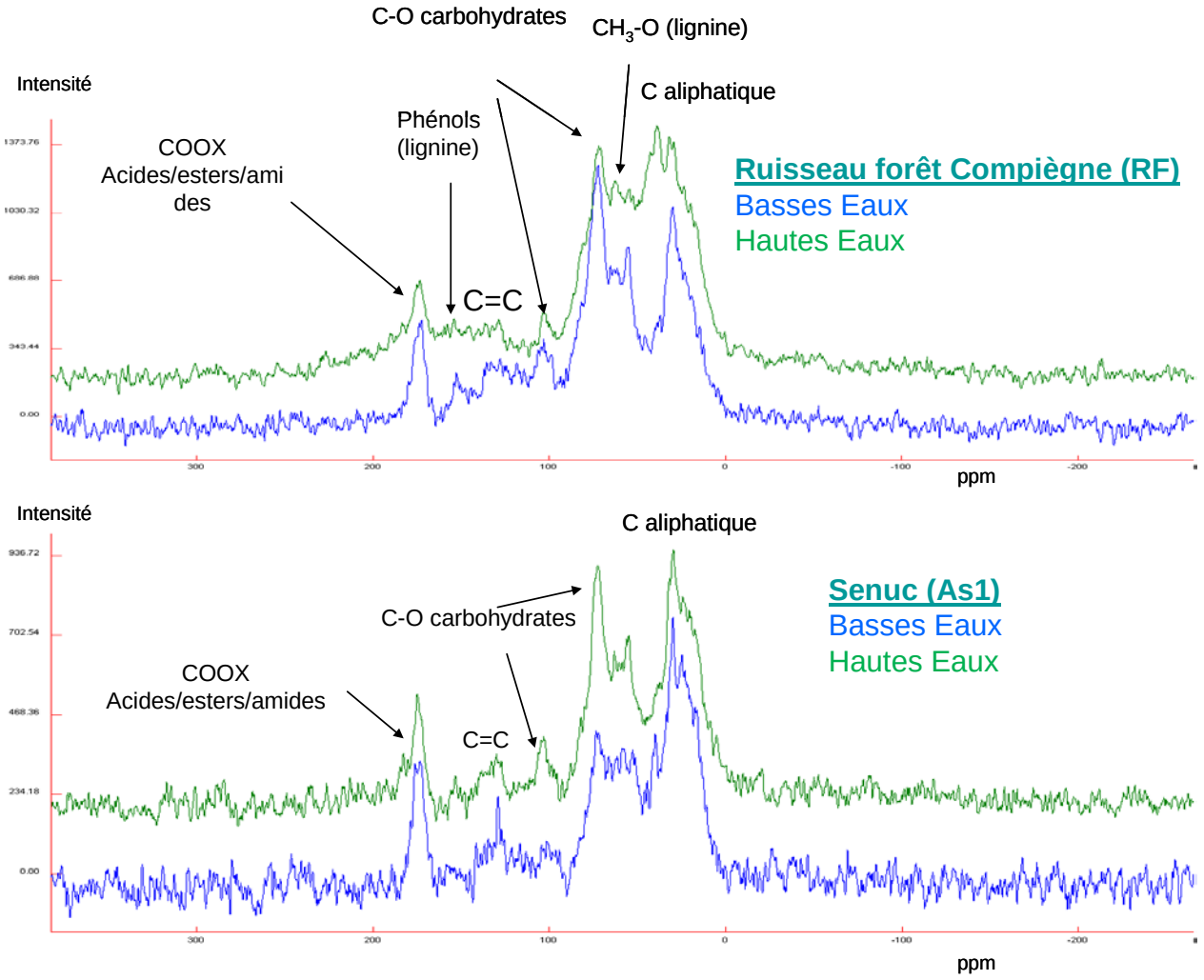

Figure 24 : Spectres RMN du 13C obtenus en basses eaux et hautes eaux pour les échantillons du ruisseau de la forêt de Compiègne (RF) et de Senuc (As1)

3.8 Synthèse des résultats obtenus

D'une manière générale, pour les trois campagnes menées les valeurs de COD sont supérieures dans le bassin de l'Oise, surtout en période de crue. Les valeurs de COD sont faibles sur les zones amont des bassins de la Seine et de la Marne. Néanmoins certains affluents du bassin de la Seine, l'Orge, l'Essonne et le Loing présentent des valeurs élevées. En période de basses eaux, les différences de concentrations en COD sont les plus faibles entre les trois bassins.

Le fractionnement de la MOD selon des critères de polarité effectué lors de ces trois campagnes et également dans le cadre de la thèse de Zeinab Mater a permis de montrer que l'hydrophobicité (lié au caractère humique) de la MOD atteint un maximum à l'automne lorsque le débit commence à augmenter après l'étiage en raison de la reprise du ruissellement sur les sols du bassin versant. Ceci est d'ailleurs corroboré par les valeurs de SUVA (lié à l'aromaticité de la MOD) qui sont globalement plus importantes pour la campagne de 2011. Ce caractère humique plus prononcé de la MOD à l'automne peut sans doute expliquer la plus forte fluorescence de la MOD observée en novembre 2011 comparée aux campagnes d'août/septembre 2012 et de février 2013. Il faut noter toutefois que toutes les bandes de fluorescence sont plus intenses pour la campagne de 2011, pas seulement celles liées aux composés humiques.

L'examen des rapports d'intensités des principales bandes de fluorescence caractéristiques et des indices HIX et BIX permet de montrer des différences très nettes de la qualité de la MOD entre les trois périodes de prélèvement pour les bassins de la Marne et de la Seine. Pour l'Oise, la qualité de la MOD varie moins d'une campagne à l'autre, la fraction protéique y semble relativement faible et le caractère aromatique est plus marqué. Ces résultats montrent également une forte contribution biologique dans les bassins de la Seine et de la Marne en périodes de basses-eaux.

Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence de l'ensemble des 102 échantillons des trois campagnes snapshot ont été modélisées par un modèle à 7 composants. Pour les campagnes de basses-eaux (2011 et 2012) nous observons des distributions de ces 7 composants très différentes d'un bassin versant à l'autre mettant en évidence des caractéristiques de matériel organique différentes et spécifiques pour chaque bassin. Au contraire, pour la campagne de crue de 2013, la distribution des 7 composants est beaucoup plus homogène et des caractéristiques plus humiques traduisant la présence d'un matériel organique majoritaire certainement d'origine terrigène. La fraction de carbone organique dissous biodégradable est d'ailleurs nettement plus élevée en période de basses-eaux qu'en période de hautes-eaux montrant logiquement la plus forte biodégradabilité de la matière organique fraîche comparée à la matière organique plus mature et aromatique présente en période de crue.

Les résultats obtenus en RMN du ^{13}C pour le carbone organique particulaire montrent une forte variabilité spatiale. La variabilité temporelle est plus ou moins importante d'un site à l'autre. Une nette augmentation de COD est observée pour Compiègne, Moret s/Loing et Senuc entre les campagnes d'étiage et de crue. Pour les deux premiers sites, l'apport de MO pendant la crue correspond à de la MO moins fraîche pouvant provenir d'un apport d'eaux souterraines. Pour Senuc (Aisne) l'apport de MO observée en crue correspond à de la MO plus fraîche pouvant provenir d'un apport d'eaux de lessivage de surface.

4 Conclusions et perspectives

Les différents outils de caractérisation utilisés ont permis la mise en évidence des variations des qualités et des quantités de la matière organique selon les conditions hydrologiques (crue, étiage) et selon le bassin considéré et la localisation dans le bassin. Le comportement particulier de l'Oise en hautes eaux mais aussi en basses eaux a été souligné. L'utilisation de la spectrofluorescence 3D ainsi que de la RMN du ^{13}C s'avèrent très utiles pour mieux connaître la qualité de la matière organique dissoute et particulaire.

Même si ces trois campagnes ont permis de mieux caractériser la variabilité spatio-temporelle des qualités et quantités de la MO dans le bassin de la Seine, des questions demeurent sur les sources de matière organique et sur les processus qui gouvernent cette variabilité spatio-temporelle.

Afin de mieux connaître ces processus, il est prévu en 2014 de modéliser les écoulements afin d'estimer la part du débit provenant du ruissellement et celle provenant des eaux de nappes. Ces donnés seront croisées avec les résultats des campagnes snapshot afin de mettre en évidence un éventuel lien entre l'origine de l'eau et les qualités et quantités de MO. En outre, dans le bassin de la Seine, la MO contenue dans la nappe alluviale sera caractérisée (RMN^{13}C, spectrofluorescence 3D, biodégradabilité). Cela pourrait nous permettre ensuite de mieux tracer l'origine de la MO dans le cours d'eau. Ce travail sera mené en collaboration avec l'axe « interfaces nappe-rivière ».

Enfin, en collaboration avec le SEDIF, les variations des concentrations en carbone organique total mesurées de manière quasi-quotidienne au niveau des stations de potabilisation des eaux de Méry/Oise, de Choisy le Roi et de Neuilly/Marne depuis 2002 seront étudiées notamment en lien avec la modélisation des écoulements présentée ci-dessus. Ceci nous permettra d'étudier les relations entre l'origine des eaux et les quantités de matière organique présentes en rivière.

5 Références

Servais P., A. Barillier & J. Garnier. 1995. Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. Annales de Limnologie, 1995, 31(1) : 75-80

Matar, Z. 2012. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés, Université Paris-Est, 258p.