

# Journée scientifique du PIREN-Seine

## Suivi de la biodégradation des rejets urbains par fluorescence 3D

Axe 4 Bloc 2 : Enjeu carbone et nutriment dans les eaux de la Seine sous influence urbaine.



*Nadège Musabimana<sup>1</sup>, Angélique Goffin<sup>1</sup>, Sabrina Guérin<sup>2</sup>, Vincent Rocher<sup>2</sup>, Gilles Varrault<sup>1</sup>*

*1 Laboratoire Eau, Environnement et Systèmes Urbains*

*2 Direction de l'innovation, SIAAP*

# L'impact de la MOD dans les milieux aquatiques

- La matière organique dissoute (MOD) est impliquée dans de nombreux processus biogéochimiques dans les milieux aquatiques :
  - Flux de gaz à effet de serre (Battin *et al.*, 2008 ; Stanley *et al.*, 2016)
  - Cycle des nutriments (Bormann and Likens, 1967)  
→ prolifération algale
  - Désoxygénation des milieux (Harremoës, 1982)  
→ mortalité piscicole
- Dans ces processus l'acteur principal est la MOD rapidement biodégradable (RB)
  - En zone urbaine : sa quantité varie suivant les conditions hydrologiques (crues, étiages, orages) et les apports anthropiques (rejets de STEU par temps sec et temps de pluie)



# Objectifs de l'étude

- Dans un souci de **prédire avec une meilleure exactitude** les **flux de gaz à effet de serre** et **de nutriments** ainsi que **la concentration en O<sub>2</sub> dissous** dans la Seine en agglomération parisienne, **RIVE a besoin** :
  - D'actualiser les [COD] des fractions rapidement (RB) et lentement (LB) biodégradables contenues dans les rejets de STEU
    - les traitements des eaux usées ont évolués depuis les dernières études de ces fractions
  - Besoin d'enrichir les connaissances des données sur ces fractions en période transitoire (crues, orages, dysfonctionnement de STEU)
- Données acquises en laboratoire via la [COD] (protocole décrit ultérieurement)
- La spectrofluorescence pourrait permettre d'obtenir les fractions RB, LB et récalcitrante *in situ* et à haute fréquence
  - Via des indicateurs de fluorescence traceurs de ces différentes fractions
  - Et via un capteur de fluorescence FLUOCOPEE

# Expériences d'incubations des échantillons

Servais *et al.* 1989

**Ensemencement**  
échantillon filtré à  
2µm

Echantillon brut

Filtré 0,2 µm  
puis ensemencé

**Echantillons :**

- Rejets de STEU
- RUTP
- Marne et Seine à l'amont de l'agglomération parisienne
- Oise avant la confluence avec la Seine
- Mauvais branchement (réseau pluvial)



20°C



Obscurité

O<sub>2</sub> : Agitation

45 jours

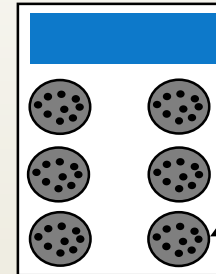


**Bécher :**

500 mL d'échantillon  
+ 2,5 mL d'inoculum

Papier aluminium  
percé

Agitateur  
magnétique



Plaque  
d'agitation

Bécher

Concentration en COD

Spectre de fluorescence

15 points  
de  
cinétique  
sur 45  
jours



Suiv

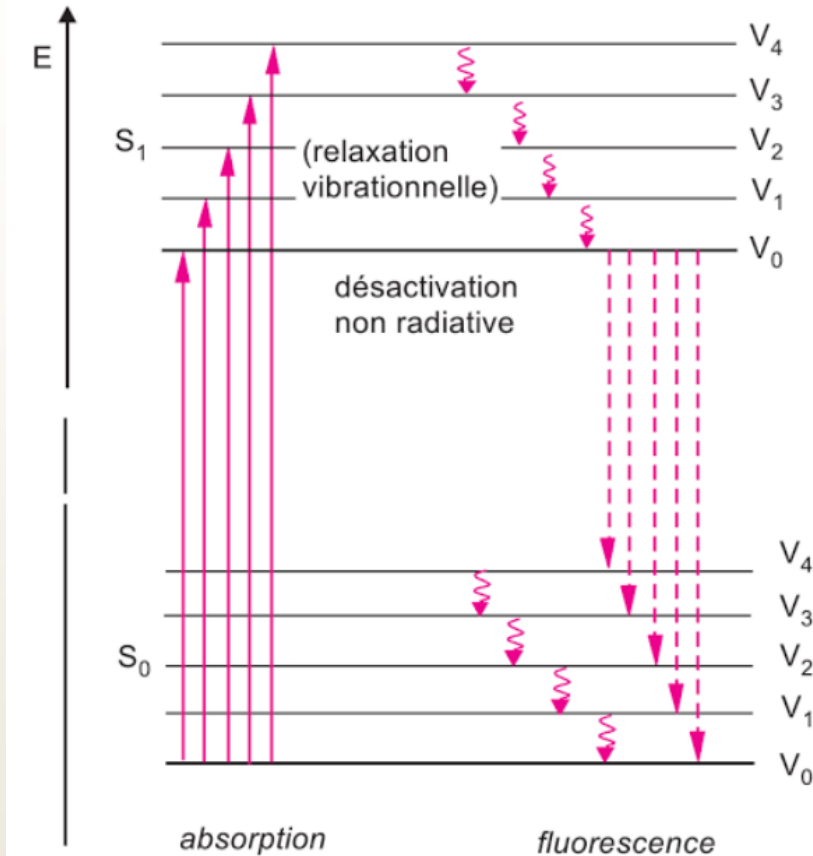
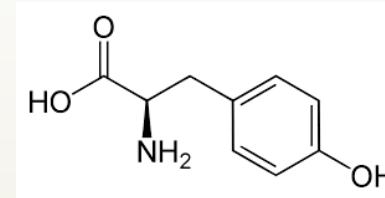
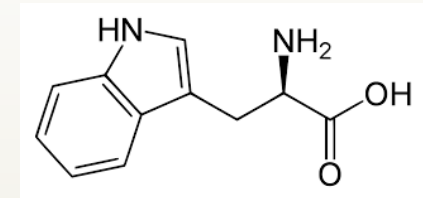


Diagramme de Jablonsky  
**Source** : Rouessac *et al.*, 2004

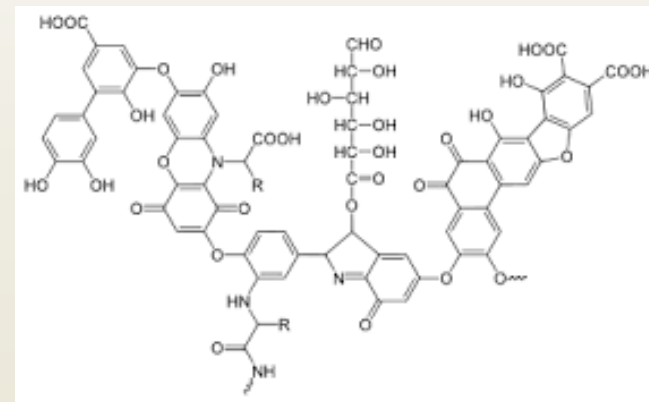
- Les molécules fluorescentes possèdent un ou plusieurs groupement fluorescent i.e. **fluorophore**
- Exemples de fluorophores :



tyrosine

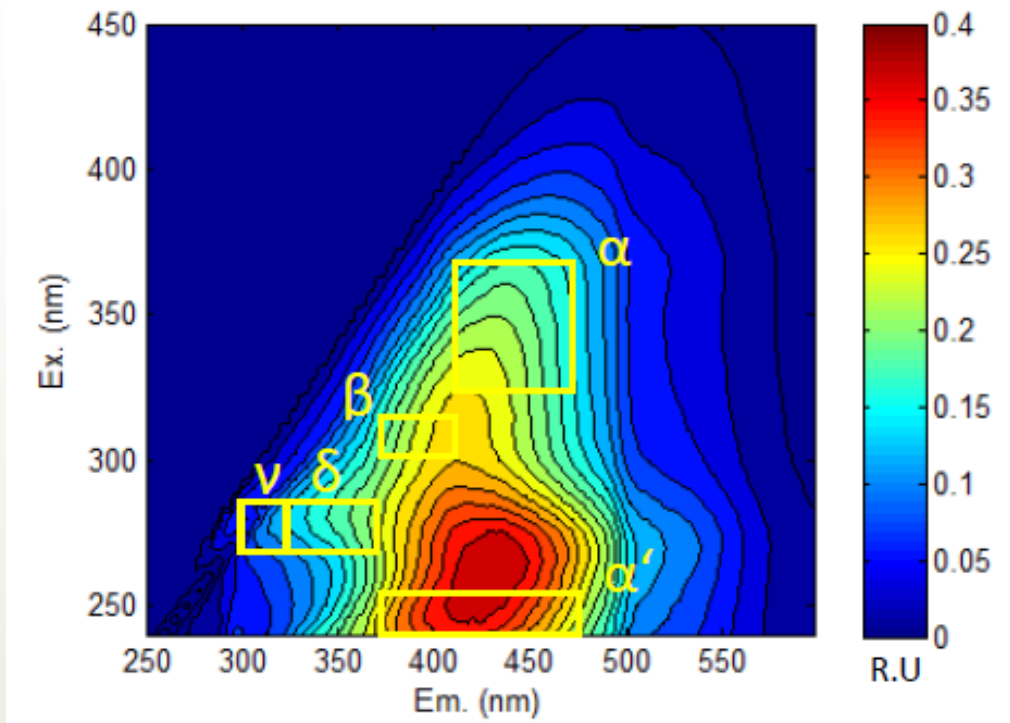


tryptophane



acides humiques

# Etude de la MOD via la spectrofluorescence



Localisation des fluorophores de la MOD sur un spectre de fluorescence 3D d'eau de Seine (Choisy).  
**Source :** Goffin (2017)

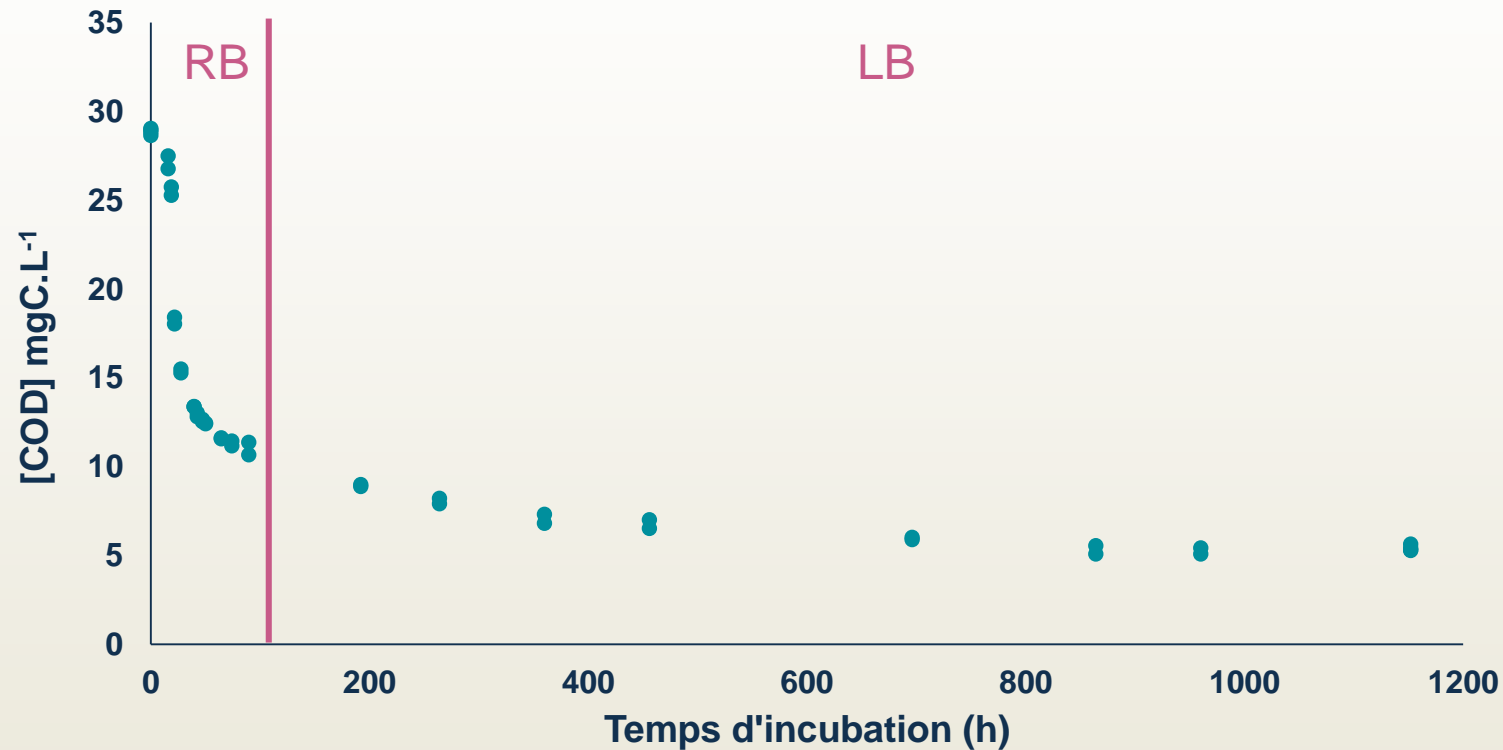
- **Fluorophore** = groupement fluorescent
- Les molécules possédant les mêmes fluorophores fluorescent dans la même zone du spectre
- **Zones d'intérêt :**
  - $\alpha$  et  $\alpha'$  : fluorophores type substances humiques
  - $\beta$  : fluorophore type MO récente et MO issue d'activité biologique
  - $\gamma$  et  $\delta$  : fluorophores type protéinique

- Distingue différentes familles de MO (protéiniques vs humiques) (Parlanti *et al.*, 2000)
- Mesure rapide (~1 minute)

# Cinétique de la concentration en COD

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

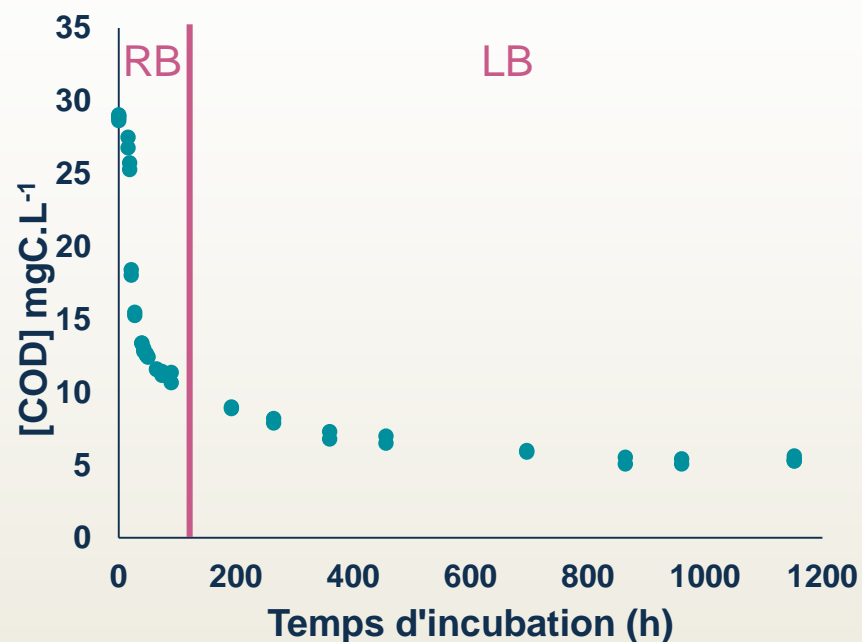


- ➡ Diminution **rapide** de la [COD] jusqu'à 90 h
- ➡ Puis diminution **lente** de la [COD] après 90 h

# Modélisation de la concentration en COD

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation



**Modèle de décroissance à deux phases :**

$$Y = \text{COD}_{\text{RB}} \cdot \exp(-K_1 \cdot \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{LB}} \cdot \exp(-K_2 \cdot \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{R}}$$

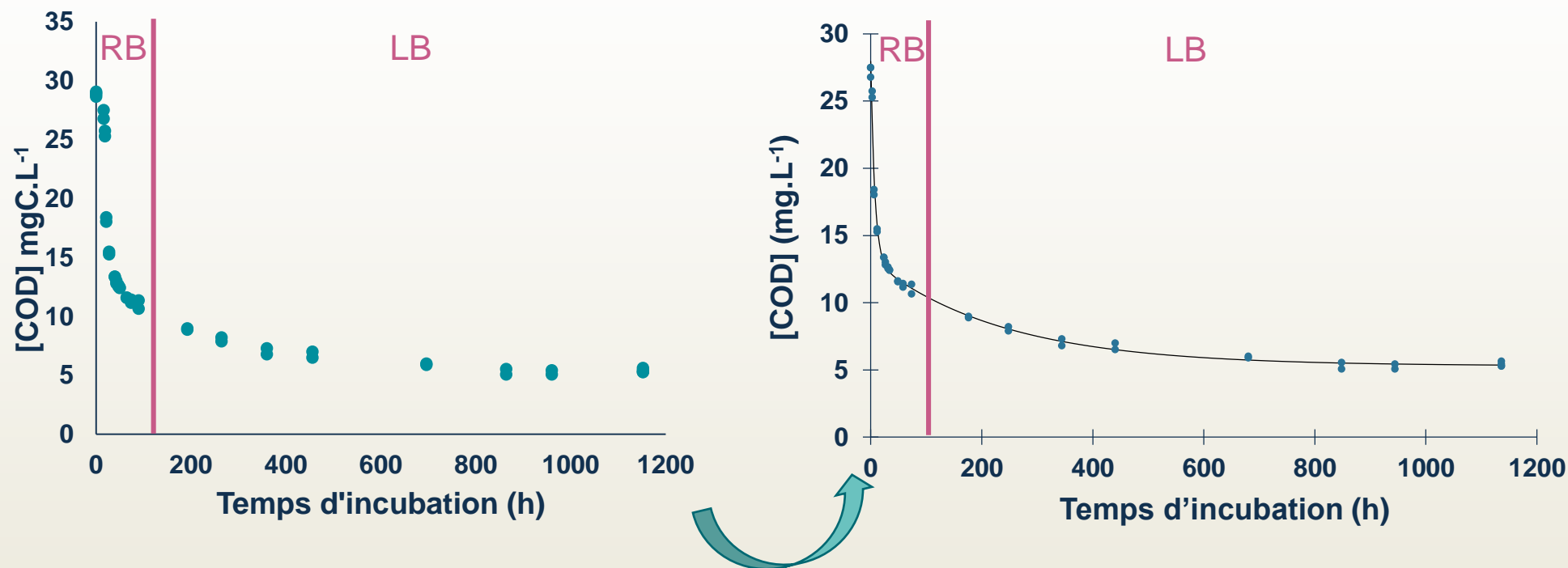
Avec  $K_1 > K_2$

RB = Rapidement Biodégradable, LB = Lentement Biodégradable et R = Réfractaire

# Modélisation de la concentration en COD

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation



**Modèle de décroissance à deux phases :**

$$Y = \text{COD}_{\text{RB}} \cdot \exp(-K_1 \cdot \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{LB}} \cdot \exp(-K_2 \cdot \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{R}}$$

Avec  $K_1 > K_2$

RB = Rapidement Biodégradable, LB = Lentement Biodégradable et R = Réfractaire

# Constantes de cinétiques et stocks des différentes fractions de MOD

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

	Fraction par rapport au COD total (%)	Concentration initiale (mgC.L <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse de biodégradation K (h <sup>-1</sup> )	Constante de temps 1/K (h)
COD rapidement biodégradable	55,5	16,5	0,137	7,3
COD lentement biodégradable	26,7	7,91	0,00425	234,9
COD réfractaire	17,8	5,29	/	/

➡ 50 % de [COD] initiale dégradée en 7 h : filtrer rapidement l'échantillon

# Constantes de cinétiques et stocks des différentes fractions de MOD

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

	Fraction par rapport au COD total (%)	Concentration initiale (mgC.L <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse de biodégradation K (h <sup>-1</sup> )	Constante de temps 1/K (h)
COD rapidement biodégradable	55,5	16,5	0,137	7,3
COD lentement biodégradable	26,7	7,91	0,00425	234,9
COD réfractaire	17,8	5,29	/	/

- ➡ 50 % de [COD] initiale dégradée en 7 h : filtrer rapidement l'échantillon
- ➡ **Cinétiques très différentes entre rapidement et lentement biodégradable**

# Constantes de cinétiques et stocks des différentes fractions de MOD

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

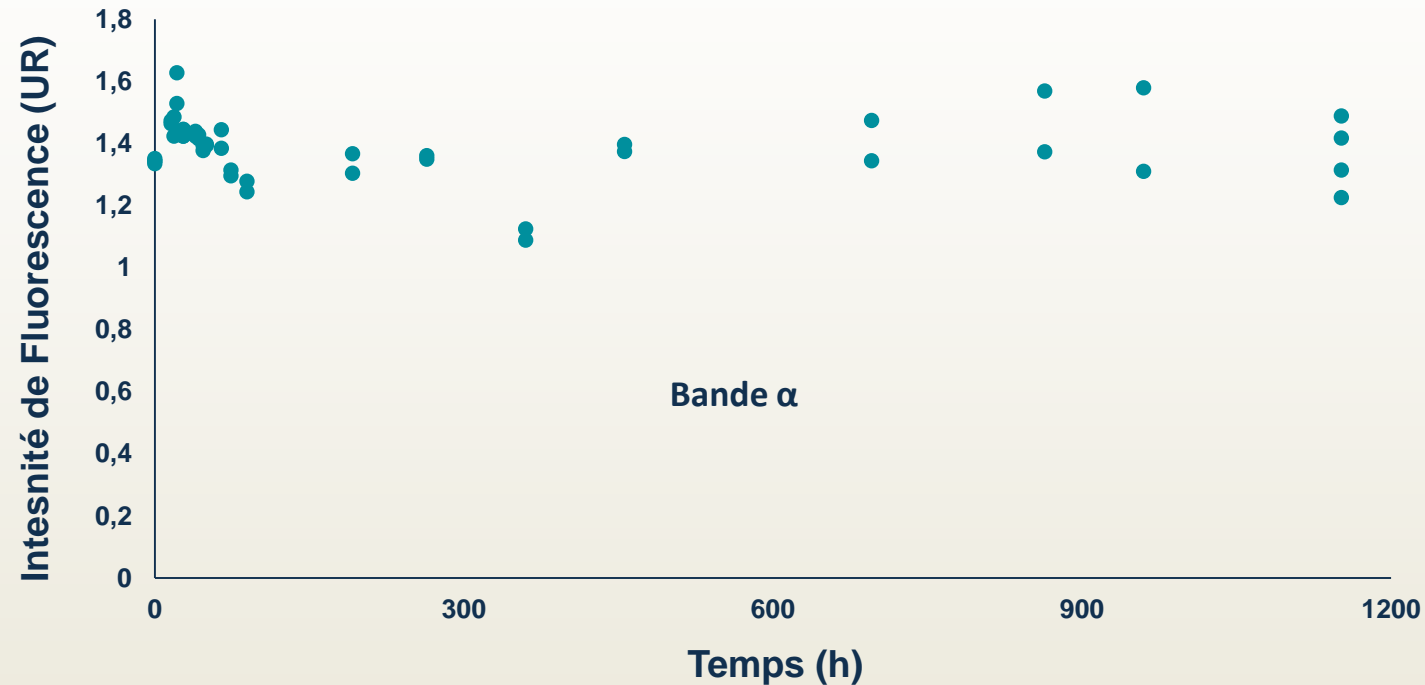
	Fraction par rapport au COD total (%)	Concentration initiale (mgC.L <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse de biodégradation K (h <sup>-1</sup> )	Constante de temps 1/K (h)
COD rapidement biodégradable	55,5	16,5	0,137	7,3
COD lentement biodégradable	26,7	7,91	0,00425	234,9
COD réfractaire	17,8	5,29	/	/

- ➡ 50 % de [COD] initiale dégradée en 7 h : filtrer rapidement l'échantillon
- ➡ Cinétiques très différentes entre rapidement et lentement biodégradable
- ➡ **60 % COD rapidement biodégradable**
- ➡ **25 % COD lentement biodégradable**
- ➡ **15 % COD récalcitrant**

# Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation

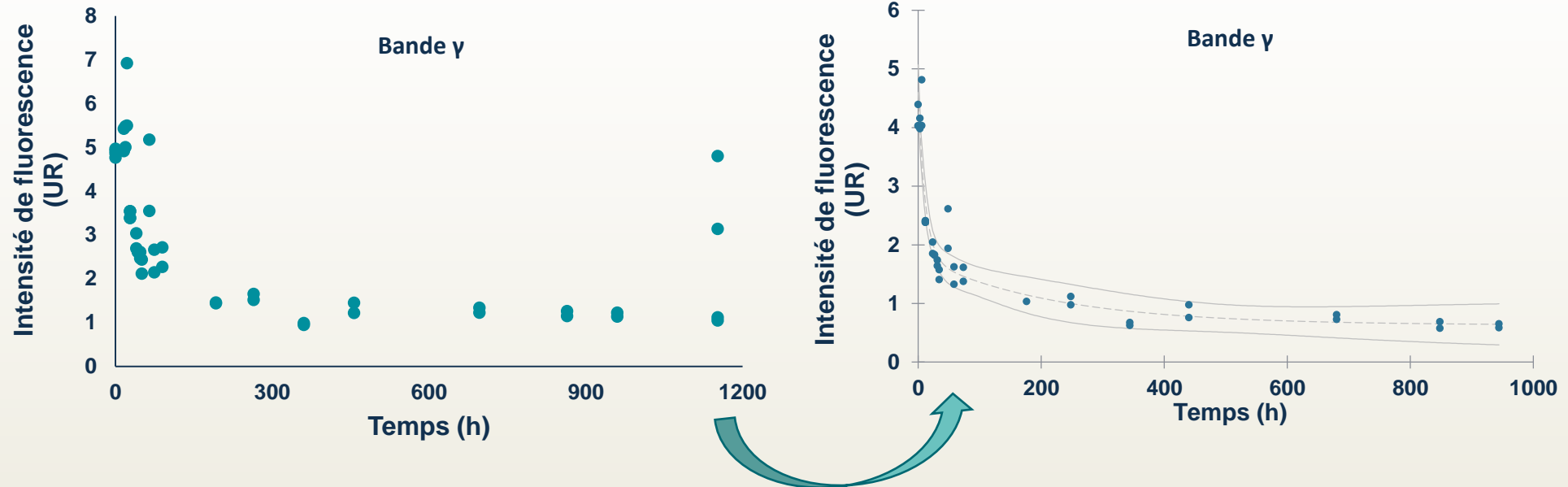


- Pas d'évolution significative de la bande  $\alpha$  pendant l'incubation
- A priori la bande  $\alpha$  est un bon traceur de [COD] récalcitrante

# Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation



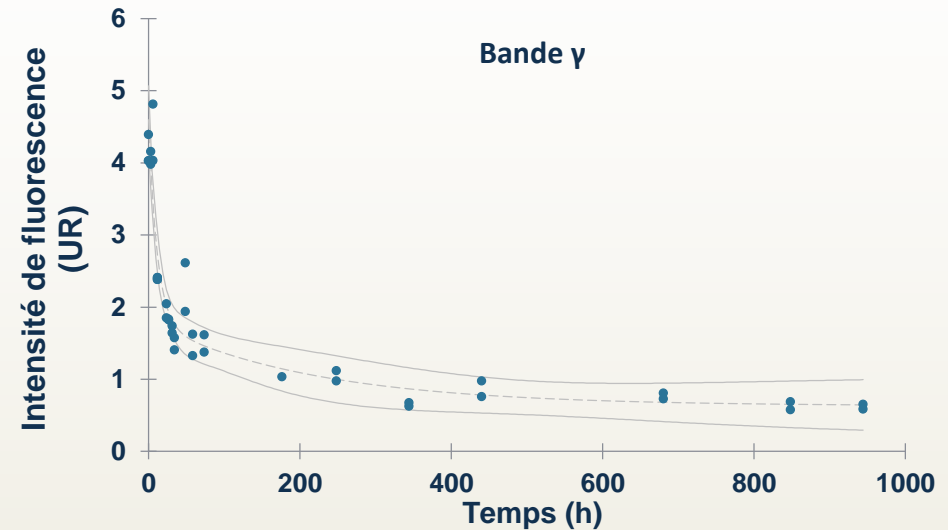
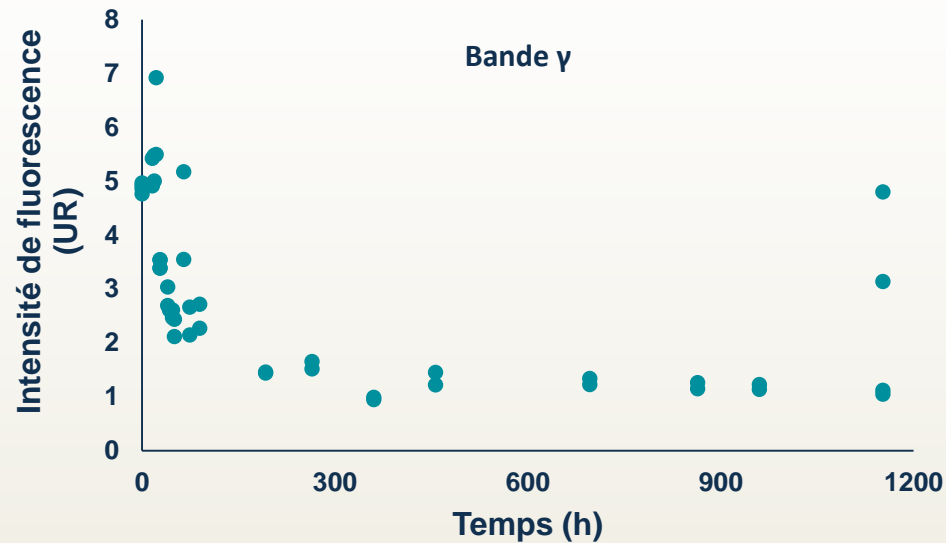
**Modèle de décroissance à deux phases**

- ➡ 60 % rapidement biodégradable
- ➡ 25 % lentement biodégradable
- ➡ 15 % récalcitrant

# Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation

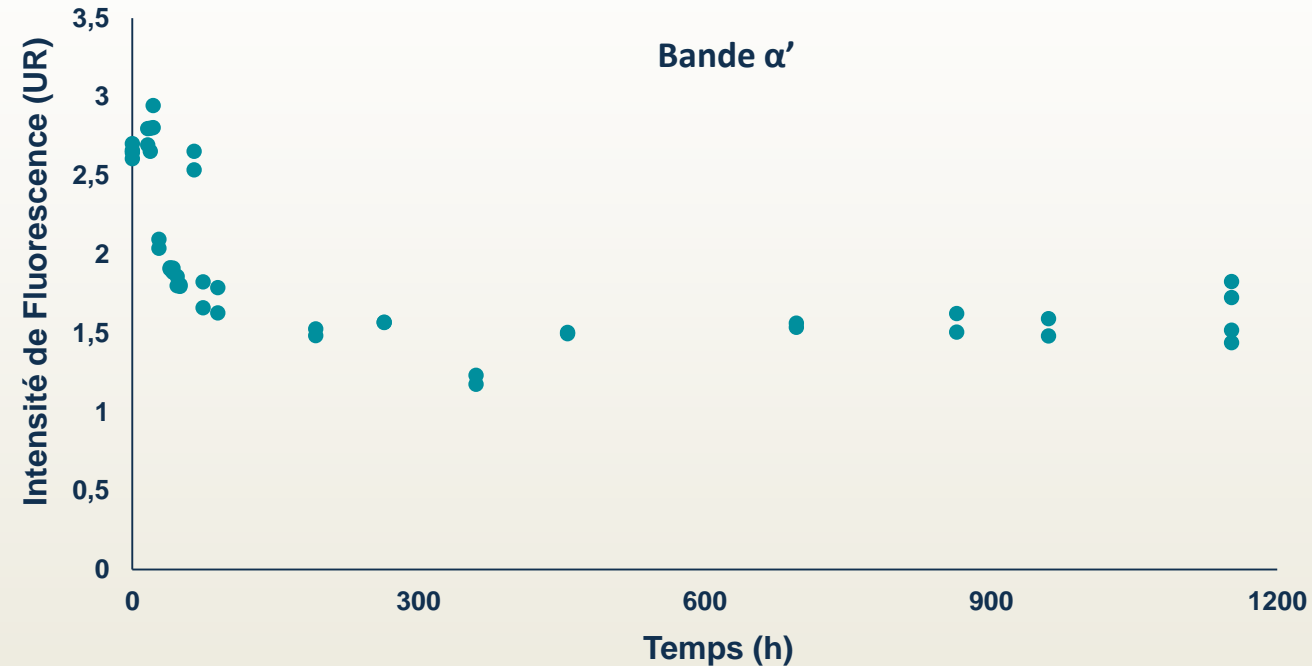


- L'évolution de la bande  $\delta$  est similaire à celle de la bande  $\gamma$  au cours de l'incubation
  - 60 % COD rapidement biodégradable
  - 25 % COD lentement biodégradable
  - 15 % COD récalcitrant
- Les bandes  $\gamma$  et  $\delta$  semblent être de bons traceurs de [COD] rapidement biodégradable

# Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation

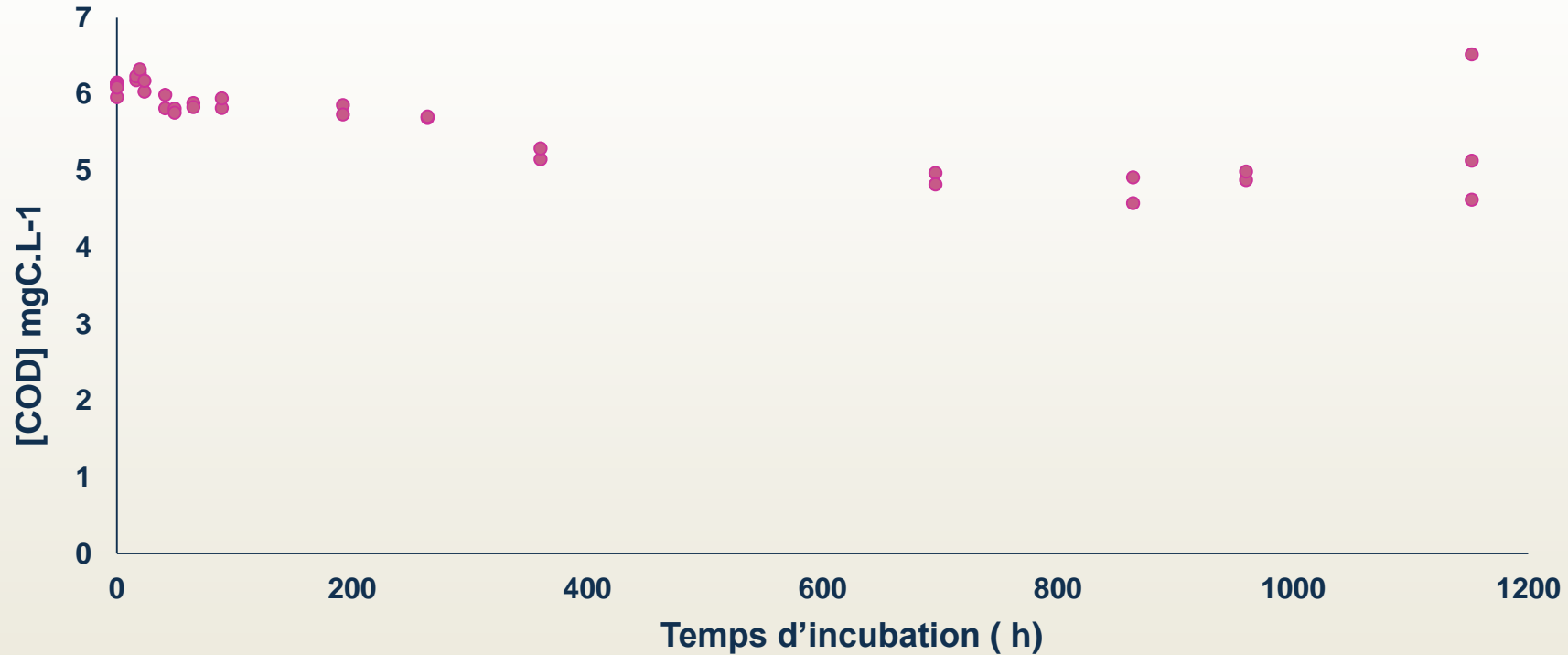


- L'évolution de la bande  $\beta$  est similaire à celle de la bande  $\alpha'$  au cours de l'incubation
- Les bandes  $\alpha'$  et  $\beta$  pourraient aussi apporter une contribution pour définir indicateur de [COD] rapidement biodégradable

# Cinétique de la concentration en COD

Rejet de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

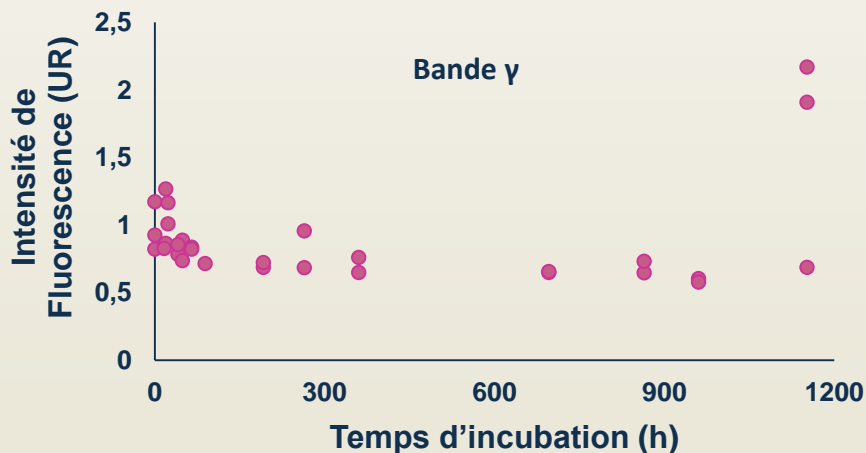
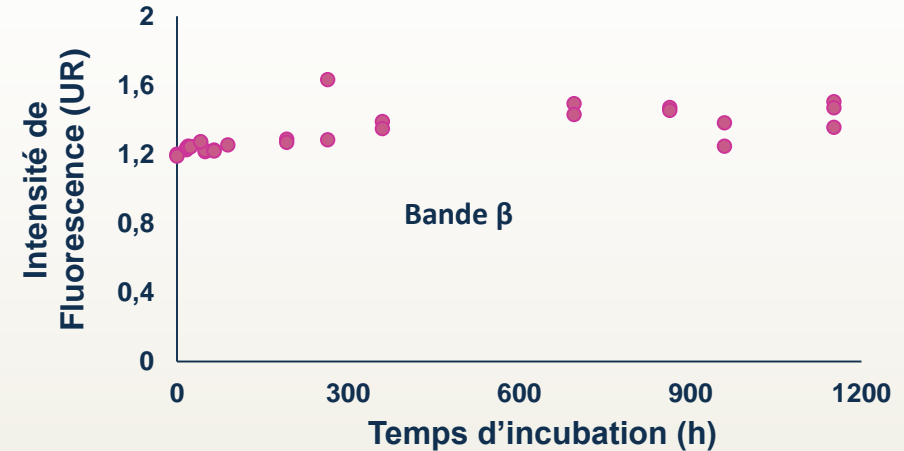
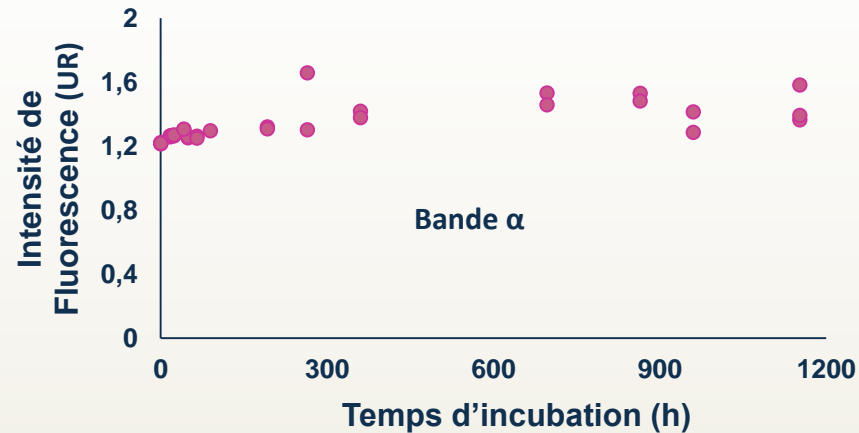


- Pas de [COD] rapidement biodégradable mis en évidence
- 1 mg/L de [COD] lentement biodégradable : 16 % de la [COD] totale
- 84 % de [COD] récalcitrante

# Cinétique du signal de fluorescence

Rejet de STEU – Seine Centre

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation



- ➡ 20 % d'augmentation des bandes α, α' et β
- ➡ 30 % de diminution de la bande γ
- ➡ 10 % de diminution de la bande δ

→ Les bandes γ et δ peuvent aussi être indicateurs de [COD] lentement biodégradable

# Conclusions et perspectives

- Modèle Rive : besoin des [COD] rapidement et lentement biodégradables, et récalcitrant de l'Oise, la Marne et la Seine en amont, des rejets de STEU, et des RUTP
- L'étude présentée aujourd'hui :
  - Permet la détermination des [COD] rapidement et lentement biodégradables, et récalcitrant
  - Permettra la détermination des indicateurs de fluorescence traceurs des concentrations en COD rapidement et lentement biodégradables, et récalcitrant
- Les bandes  $\gamma$  et  $\delta$  semblent être de bons indicateurs de MOD rapidement biodégradable
- La bande  $\alpha$  semble être un bon traceur de MOD récalcitrante

# Conclusions et perspectives

## ➡ Ces résultats sont encore préliminaires

- 11 incubations menées cependant les résultats ne sont pas tous traités
- 40 incubations encore à mener

## ➡ Mesure *in situ* et à haute fréquence des indicateurs de fluorescence traceurs des différentes fractions de MOD via le capteur FLUOCOPEE

- Caractérisation de l'évolution de la biodégradabilité de la MOD en période de crues et d'orages
- Période où il est difficile d'avoir un événement représenté dans son ensemble



Merci pour votre attention !

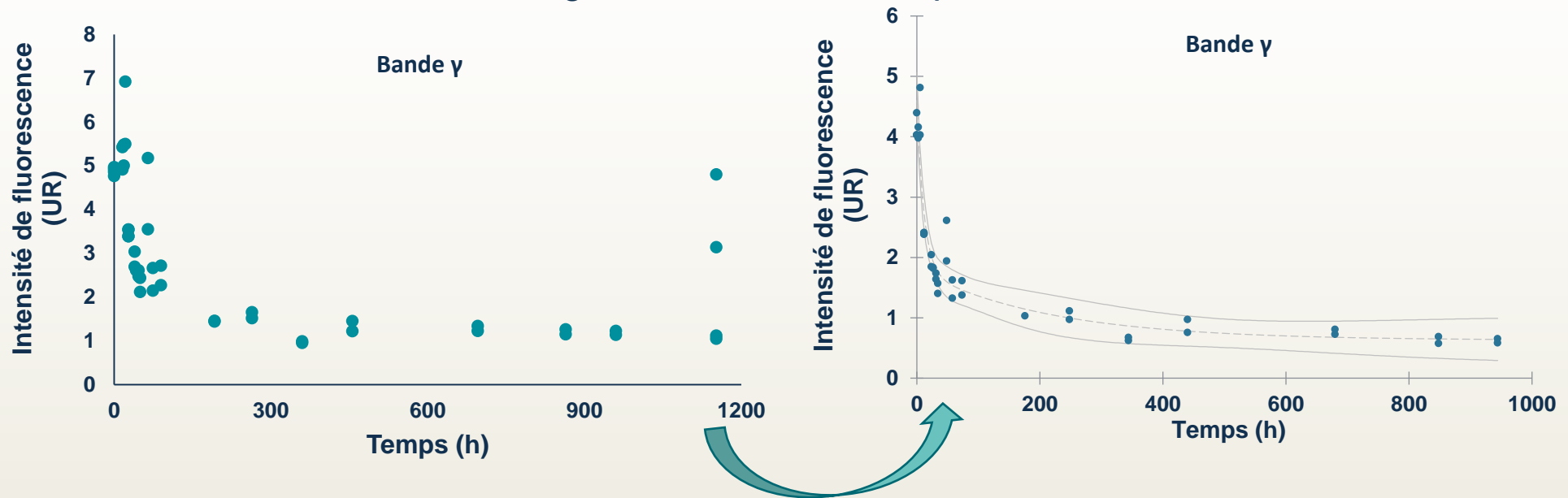
# Références

- Battin, T.J., Kaplan, L.A., Findlay, S., Hopkinson, C.S., Marti, E., Packman, A.I., Newbold, J.D., and Sabater, F. (2008). Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nat. Geosci.* 1, 95–100.
- Bormann, F.H., and Likens, G.E. (1967). *Nutrient Cycling.* 155, 6.
- Harremoës, P. (1982). Immediate and delayed oxygen depletion in rivers. *Water Res.* 16, 1093–1098.
- Stanley, E.H., Casson, N.J., Christel, S.T., Crawford, J.T., Loken, L.C., and Oliver, S.K. (2016). The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance. *Ecol. Monogr.* 86, 146–171.

# Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation



**Modèle de décroissance à deux phases :**

$$Y = IF_{RB} \cdot \exp(-K_{1\gamma} \cdot \text{Temps (h)}) + IF_{LB} \cdot \exp(-K_{2\gamma} \cdot \text{Temps (h)}) + IF_R$$

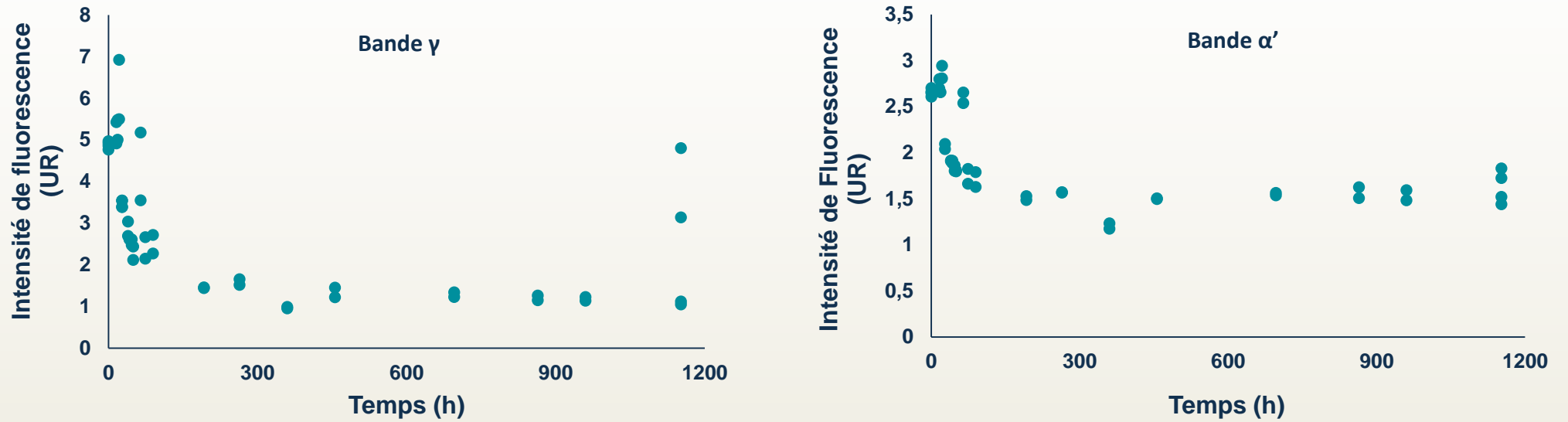
Avec  $K_{1\gamma} > K_{2\gamma}$

RB = Rapidement Biodégradable, LB = Lentement Biodégradable et R = Réfractaire

# Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre : simulation de mauvais branchement

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation



- L'évolution de la bande  $\beta$  est similaire à celle de la bande  $\alpha'$  au cours de l'incubation
- L'évolution de la bande  $\delta$  est similaire à celle de la bande  $\gamma$  au cours de l'incubation
- Les bandes  $\gamma$  et  $\delta$  semblent être de bons traceurs de [COD] rapidement biodégradable
- Les bandes  $\alpha'$  et  $\beta$  pourraient aussi apporter une contribution pour définir indicateur de [COD] rapidement biodégradable