



# Apports de la spectrofluorescence 3D pour l'estimation des qualités et quantités de matière organique dissoute en Seine:

Bilan du suivi hebdomadaire réalisé de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne pendant une année hydrologique

Angélique Goffin, Sabrina Guérin, Vincent Rocher, Gilles Varrault



# Enjeux liés à la matière organique

## Station de potabilisation

- Qualité de la MO dans les prélèvements d'eau de surface
- Sous produits de désinfection

## Biogéochimie de la rivière

- Évolution spatiale et temporelle de la qualité + origine de la MO

## Station de collecte

- Qualité de la MO

## Station d'épuration

- Risque de phénomène de colmatage
- Risque de phénomène de moussage
- Qualité de la MO

## Milieu récepteur

- Risque d'eutrophisation
- Biodisponibilité des polluants organiques/ métalliques

➔ Sens de l'eau

# Enjeux liés à la matière organique

## Station de potabilisation

- Qualité de la MO dans les prélèvements d'eau de surface
- Sous produits de désinfection

## Biogéochimie de la rivière

- Évolution spatiale et temporelle de la qualité + origine de la MO

## Station de collecte

- Qualité de la MO

## Station d'épuration

- Risque de phénomène de colmatage
- Risque de phénomène de moussage
- Qualité de la MO

## Milieu récepteur

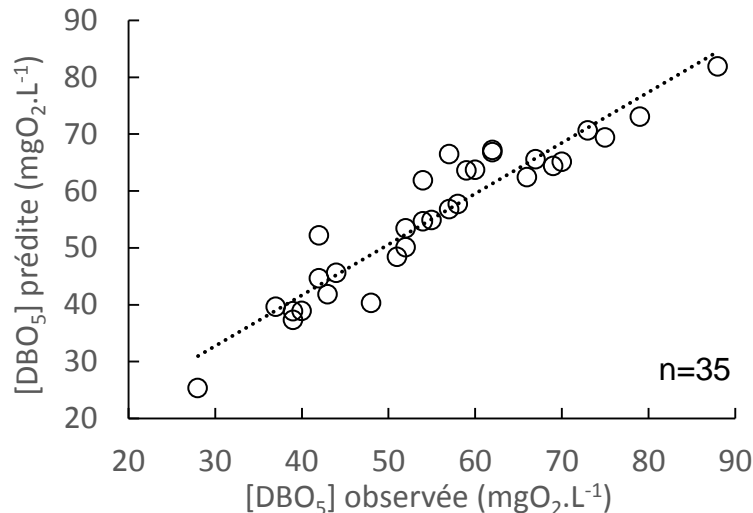
- Risque d'eutrophisation
- Biodisponibilité des polluants organiques/ métalliques

➔ Sens de l'eau

## Potentiel d'applications de la spectrofluorescence 3D pour caractériser la matière organique dissoute (MOD) en Seine

- Mise en place d'**indicateurs** issus de la spectrofluorescence 3D pour caractériser la MOD

*Méthodologie en cour de validation en STEP (Seine Centre)*



*Prédiction de la [DBO<sub>5</sub>] par régression linéaire multiple en fonction de la [DBO<sub>5</sub>] observée dans les eaux brutes de la STEP de Seine Centre  
(différentes heures de la journée /10 jours/Avril 2015)*

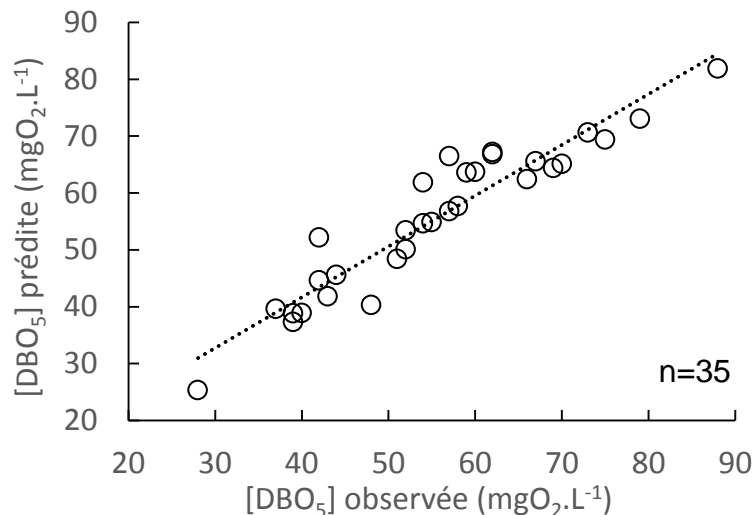
$$DBO_5 \text{ (mgO}_2\text{.L}^{-1}\text{)} = 103,317 + C3 * 9.980 - 27.368 * C2/C5 - 36.880 * HIX$$

$$r^2 = 0.893 \quad r^2_{\text{aj}} = 0.881 \quad p < 0.0001$$

## Potentiel d'applications de la spectrofluorescence 3D pour caractériser la matière organique dissoute (MOD) en Seine

- Mise en place d'**indicateurs** issus de la spectrofluorescence 3D pour caractériser la MOD
- **Caractérisation** physico-chimique de la MOD par spectrofluorescence 3D en Seine

*Méthodologie en cour de validation en STEP (Seine Centre)*



*Prédiction de la  $[DBO_5]$  par régression linéaire multiple en fonction de la  $[DBO_5]$  observée dans les eaux brutes de la STEP de Seine Centre (différentes heures de la journée /10 jours/Avril 2015)*

$$DBO_5 (mgO_2.L^{-1}) = 103,317 + C3 * 9.980 - 27.368 * C2/C5 - 36.880 * HIX$$

$$r^2 = 0.893 \quad r^2_{aj} = 0.881 \quad p < 0.0001$$

Variation **spatiale** : Amont-Aval de Paris

Variation **saisonnière** : Période d'étiage, crue,...

### **Suivi de la quantité & qualité de MOD**

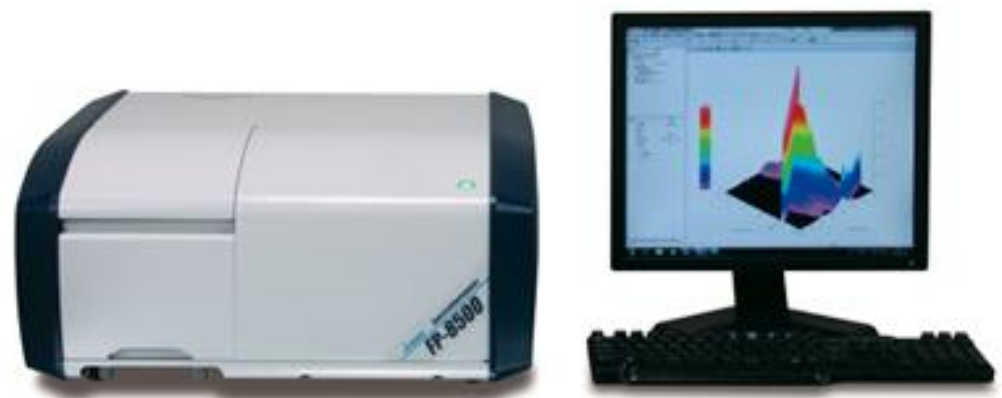
Apport d'informations :

Anticipation de la **traitabilité** de la MOD pour les processus de potabilisation

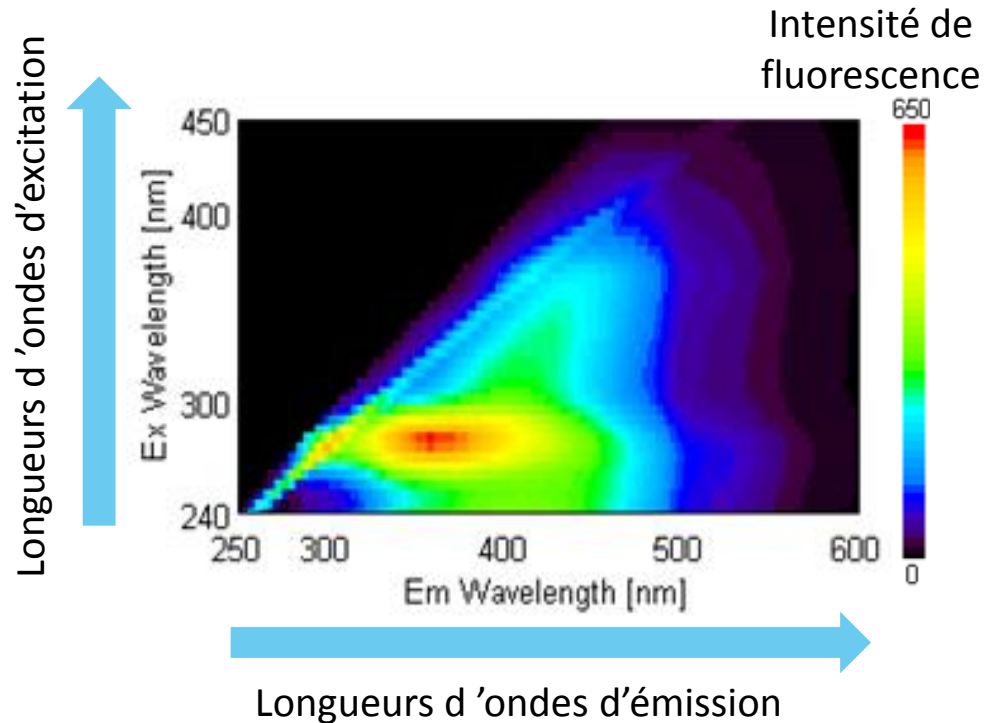
Biogéochimie du milieu

# Pourquoi caractériser la MOD par Spectrofluorimétrie 3D ?

- Grande cadence analytique (1-15 min/échantillon)
- Peu onéreuse
- Sans solvant
- Possibilité de mesure en ligne

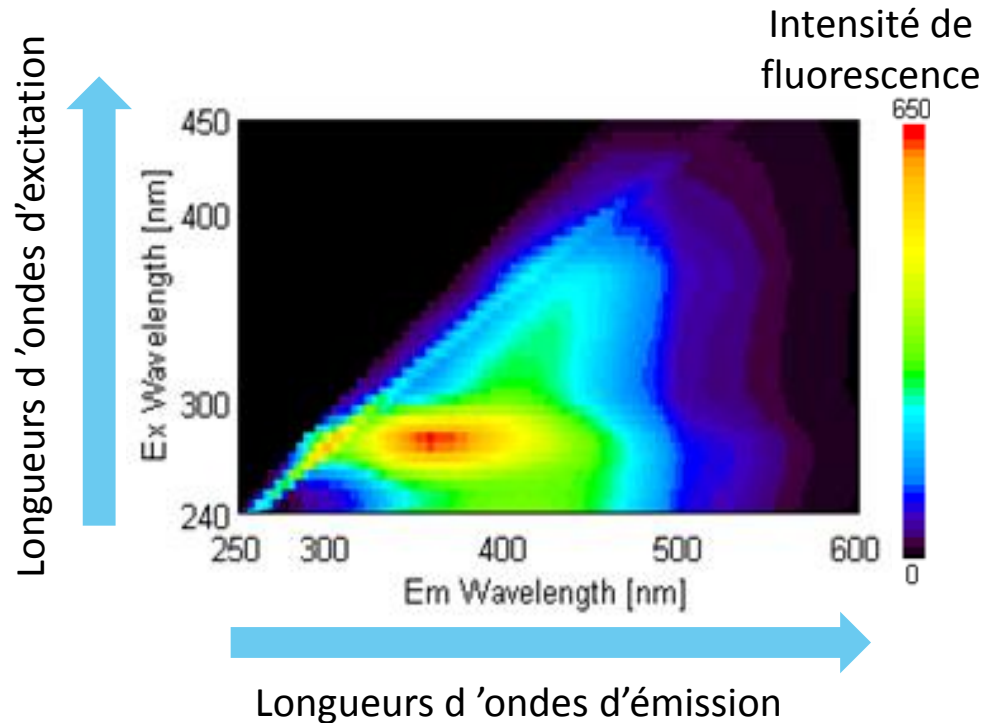


# Méthodologie de la Spectrofluorimétrie 3D



*Exemple d'un spectre de fluorescence 3D  
« brut » d'une eau prétraitée de Seine Centre*

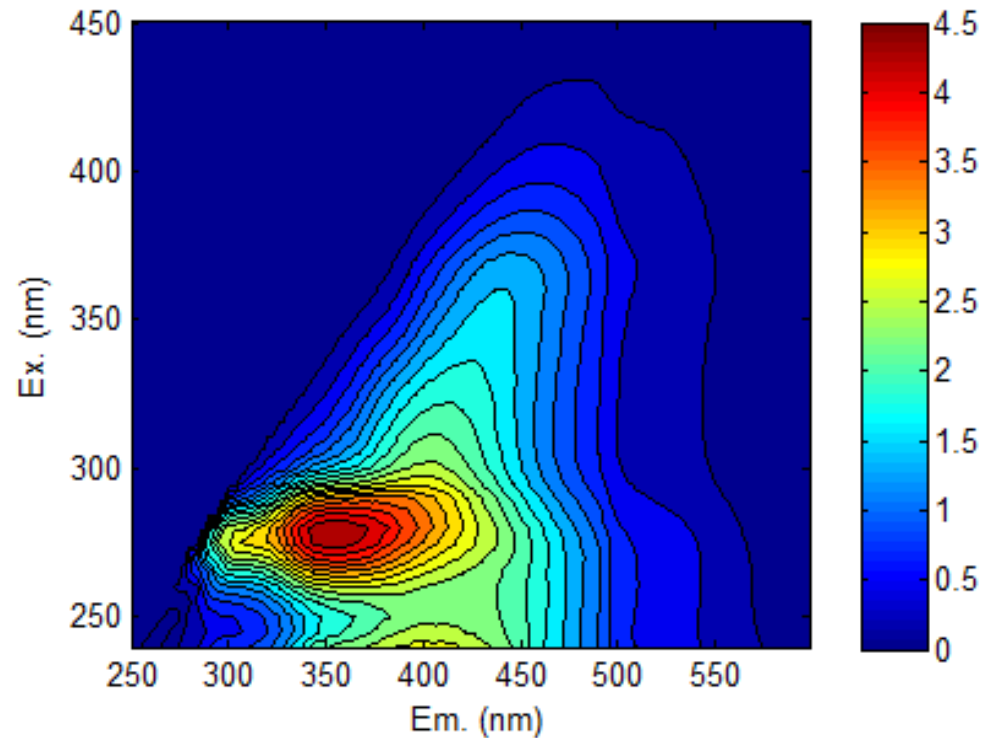
# Méthodologie de la Spectrofluorimétrie 3D



*Exemple d'un spectre de fluorescence 3D  
« brut » d'une eau prétraitée de Seine Centre*

- *Spectre de fluorescence 3D permet pour des mélanges complexes de définir :*
  - Nombre de fluorophores
  - Concentrations relatives (intensités)
  - Type de fluorophores (position pics  $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ )
- *Paramètres :*
  - Spectrofluorimètre FP-8300, JASCO (Japon)
  - Excitation 240 - 450 nm (Intervalles 5 nm)
  - Emission 250 - 600 nm (Intervalles 2 nm)

# Méthodologie de la Spectrofluorimétrie 3D

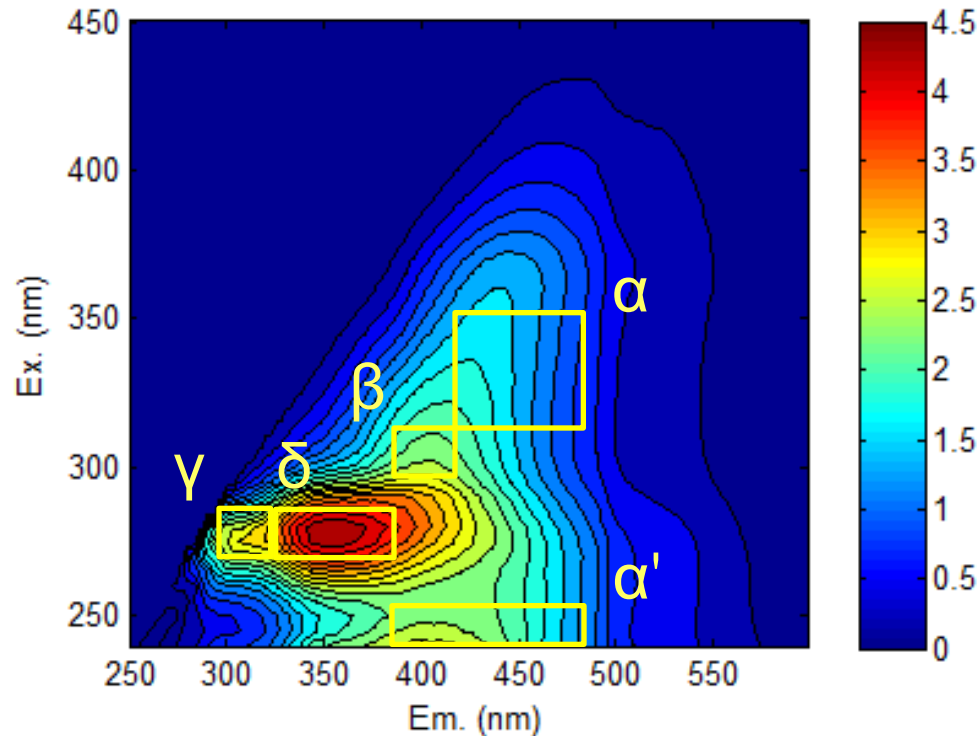


*Exemple d'un spectre de fluorescence 3D d'une eau prétraitée après traitement (R.U)*

# Méthodologie de la Spectrofluorimétrie 3D

D'après Coble (1996), Parlanti et al., (2000)

$\beta$   
 $\lambda$  Ex 310 – 320 nm  
 $\lambda$  Em 380 – 420 nm  
 MO d'origine biologique



$\alpha$   
 $\lambda$  Ex 330 – 350 nm  
 $\lambda$  Em 420 – 480 nm  
 Substances de type  
 humique

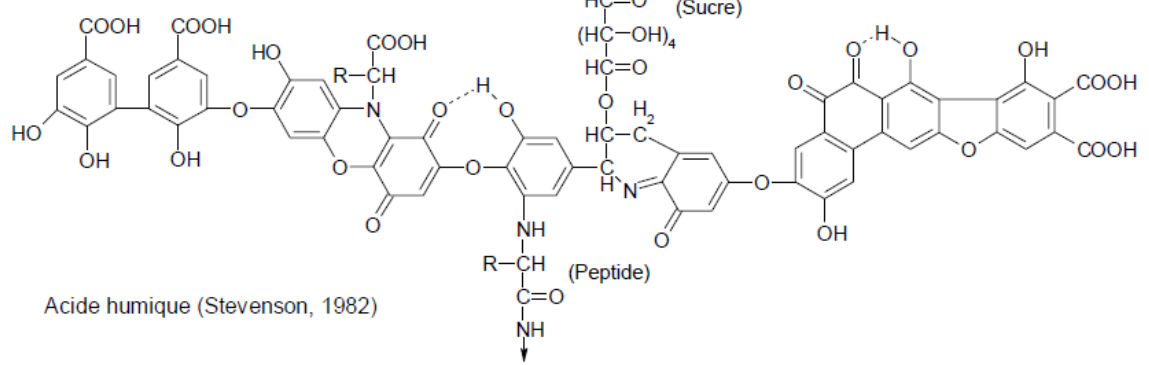
$\alpha'$   
 $\lambda$  Ex 240 – 260 nm  
 $\lambda$  Em 380 – 480 nm  
 Substances de type  
 humique + matériel plus  
 récent

$\gamma$   
 $\lambda$  Ex 270 – 280 nm  
 $\lambda$  Em 300 – 320 nm  
 Substances de type  
 Tyrosine

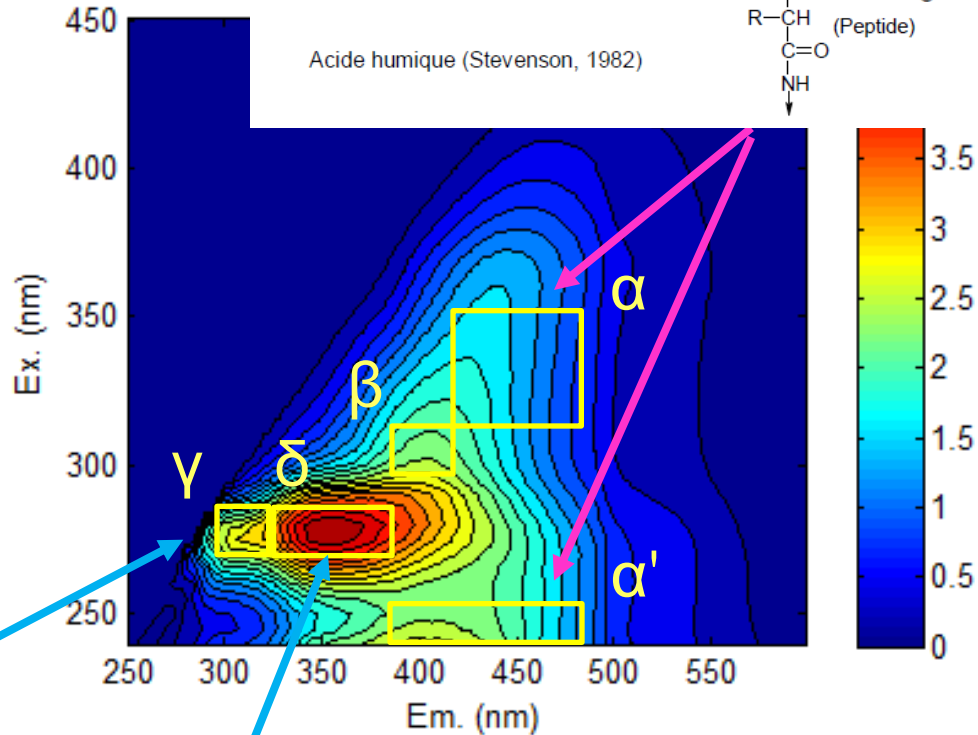
$\delta$   
 $\lambda$  Ex 270 – 280 nm  
 $\lambda$  Em 320 – 380 nm  
 Substances de type  
 Tryptophane ou protéines +  
 activité bactérienne

Exemple d'un spectre de fluorescence 3D d'une eau prétraitée après traitement (R.U)

# Méthodolo



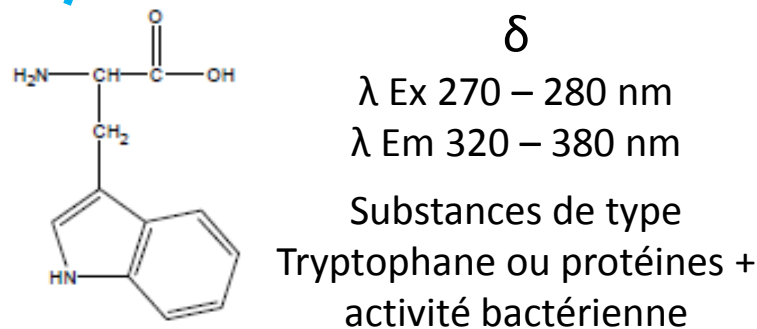
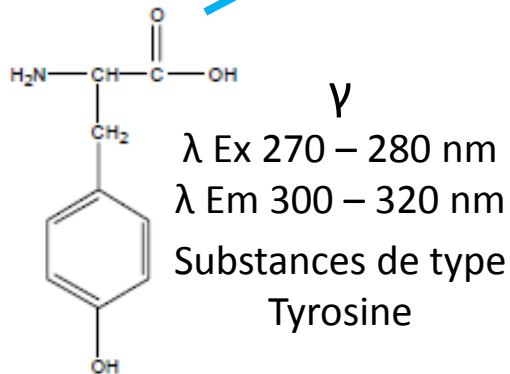
**β**  
 λ Ex 310 – 320 nm  
 λ Em 380 – 420 nm  
 MO d'origine biologique



**α**  
 λ Ex 330 – 350 nm  
 λ Em 420 – 480 nm  
 Substances de type humique

**α'**  
 λ Ex 240 – 260 nm  
 λ Em 380 – 480 nm  
 Substances de type humique + matériel plus récent

Exemple d'un spectre de fluorescence 3D d'une eau prétraitée après traitement (R.U)



# Déconvolution des spectres par PARAFAC

➤ Parallel factor analysis =

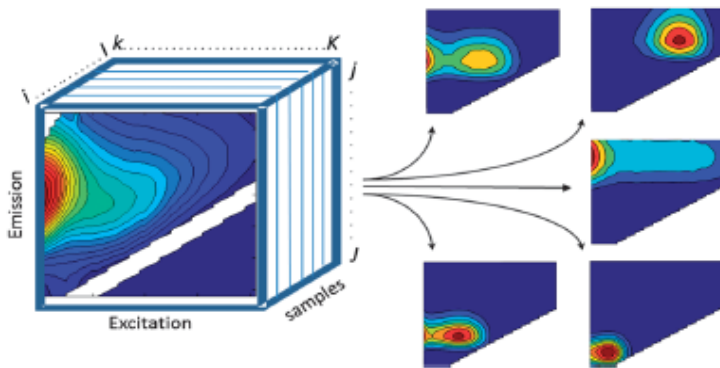
Analyse de données multivariables (*Bro, 1997*)

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \varepsilon_{ijk}$$

Données mesurées  
i échantillons  
j longueur d'onde d'émission  
k longueur d'onde d'excitation

Données modélisées  
Concentration de chaque composante  
Propriétés d'émission  
Propriétés d'excitation

Résidus  
Données inexplicées (fluorescence résiduelle, interférences....)



(Murphy et al., 2013)

n=373 (Tous sites Seine-Marne-Oise)

Résidus < 5% sur toute la zone du spectre pour tout échantillons après déconvolution

# Suivi de la MOD en Seine

## Légende

▲ Stations d'épuration

A - Seine Amont

B - Seine Centre

C - Seine Aval

● Points de prélèvements

1 - Champigny sur marne

2 - Chennevières sur marne

3 - Choisy

4 - Ivry

5 - Alfortville

6 - Confluence Alfortville-Ivry

7 - Suresnes

8 - Argenteuil

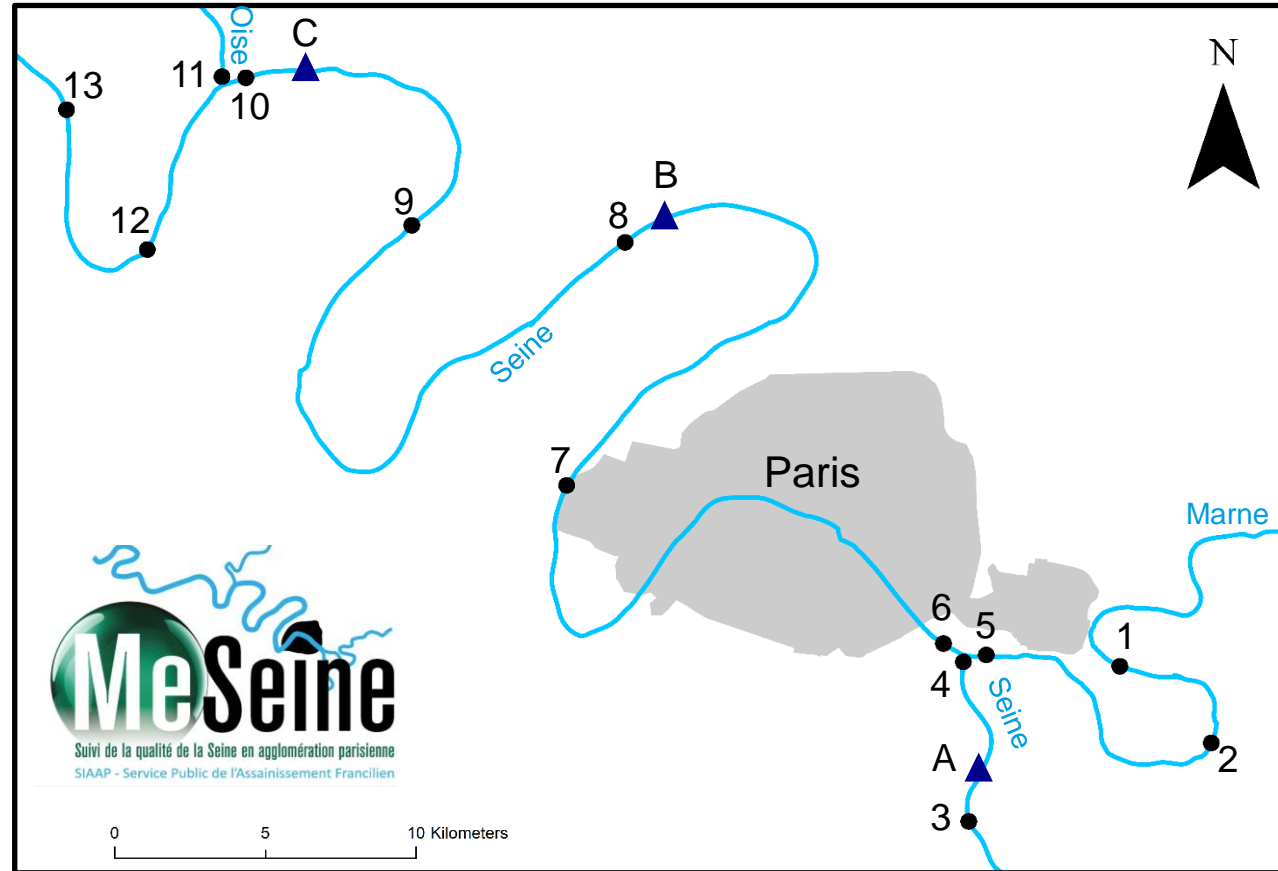
9 - Sartrouville

10 - Conflans Oise

11 - Conflans Seine

12 - Poissy

13 - Triel sur Seine



Carte des points de prélèvements amont-aval de l'agglomération parisienne dans le cadre du suivi de la MO

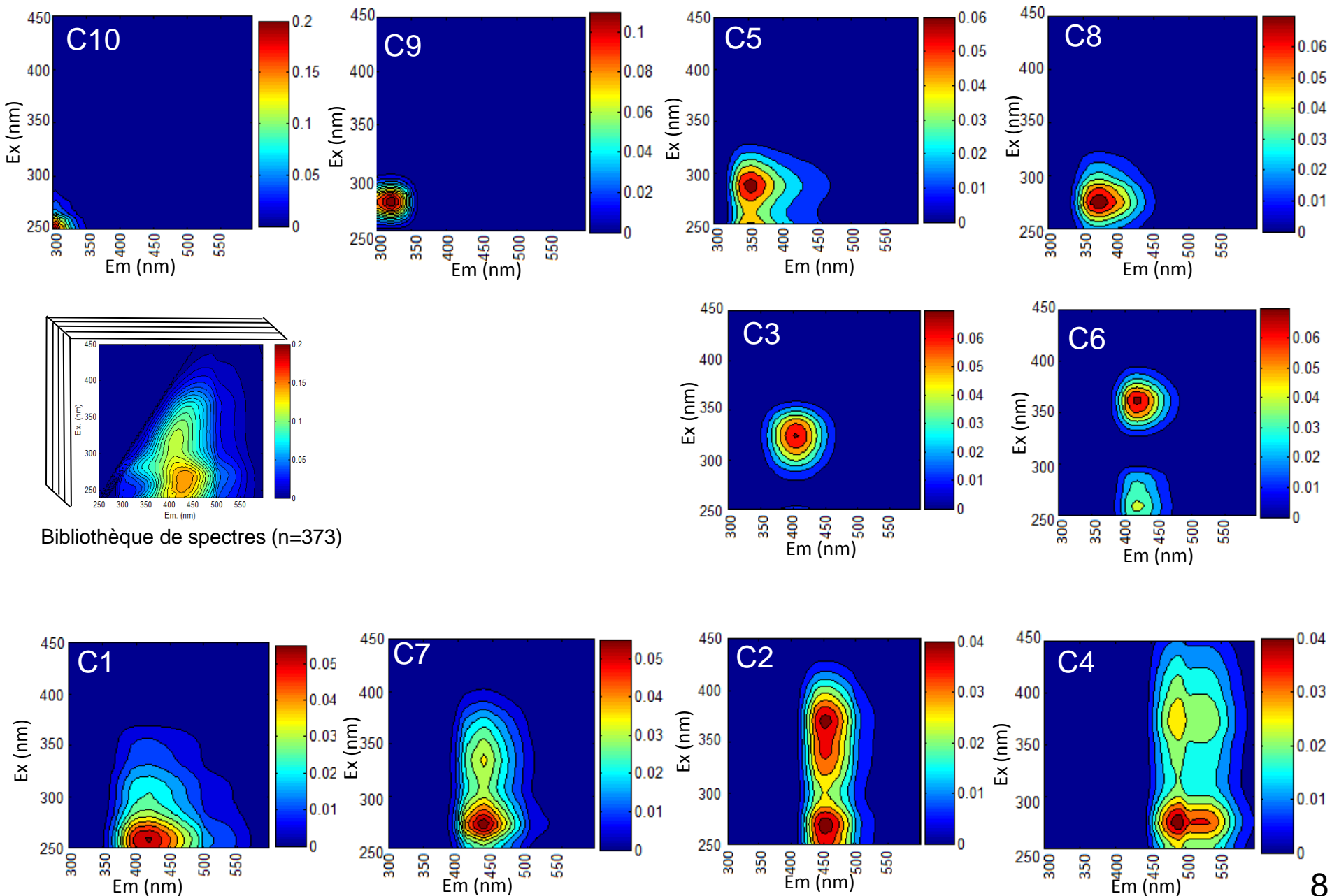
## ➤ Suivi en place depuis juillet 2015 :

Suivi **hebdomadaire** sur 13 points ( $n_{tot} = 373$ )

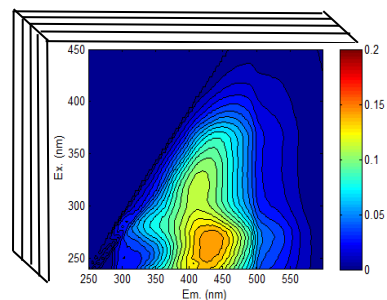
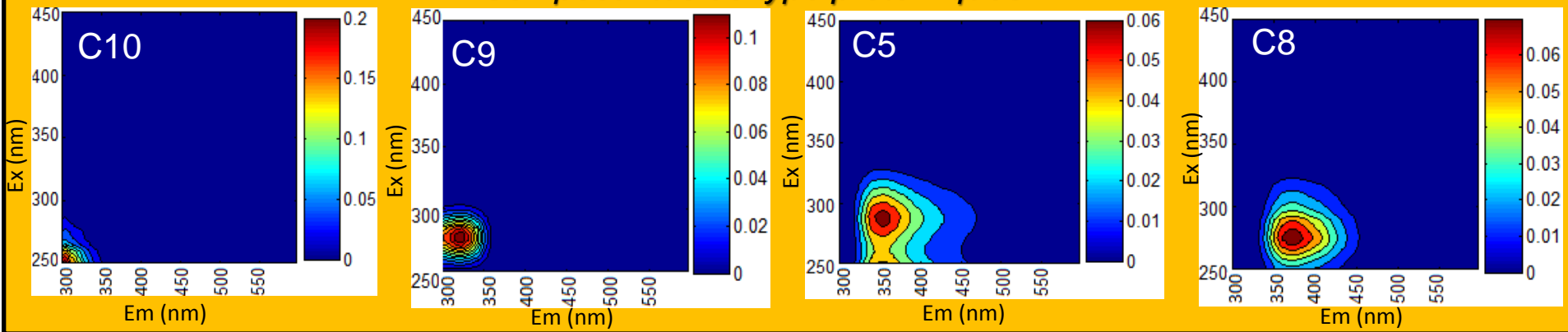
Spectres de fluorescence 3D et Absorbance à 254 nm (Filtration 0,7 $\mu$ m fibre de verre GF/F)

Mesure des paramètres globaux (DCOs, DBO<sub>t</sub>, DBO<sub>5</sub>, COT, COD, DCOT, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

# Approche PARAFAC: composantes identifiées dans le milieu naturel

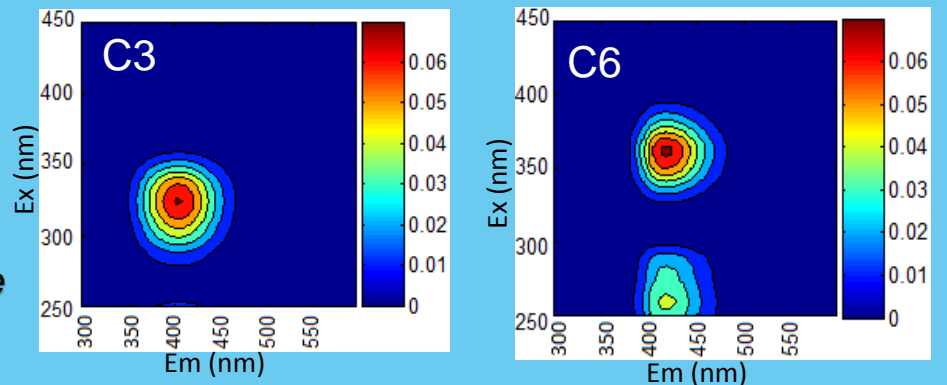


*Composantes de type protéiniques*

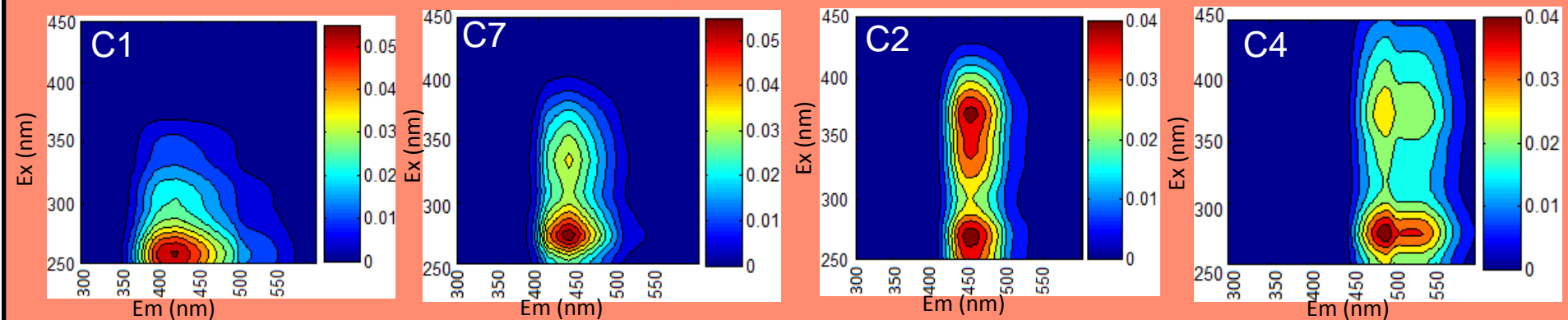


Bibliothèque de spectres (n=373)

*Composantes de type substances humiques issues d'une activité biologique récente*



*Composantes de types substances humiques*



# Suivi de la MOD en Seine

## Légende

▲ Stations d'épuration

A - Seine Amont

B - Seine Centre

C - Seine Aval

● Points de prélèvements

1 - Champigny sur marne

2 - Chennevières sur marne

3 - Choisy

4 - Ivry

5 - Alfortville

6 - Confluence Alfortville-Ivry

7 - Suresnes

8 - Argenteuil

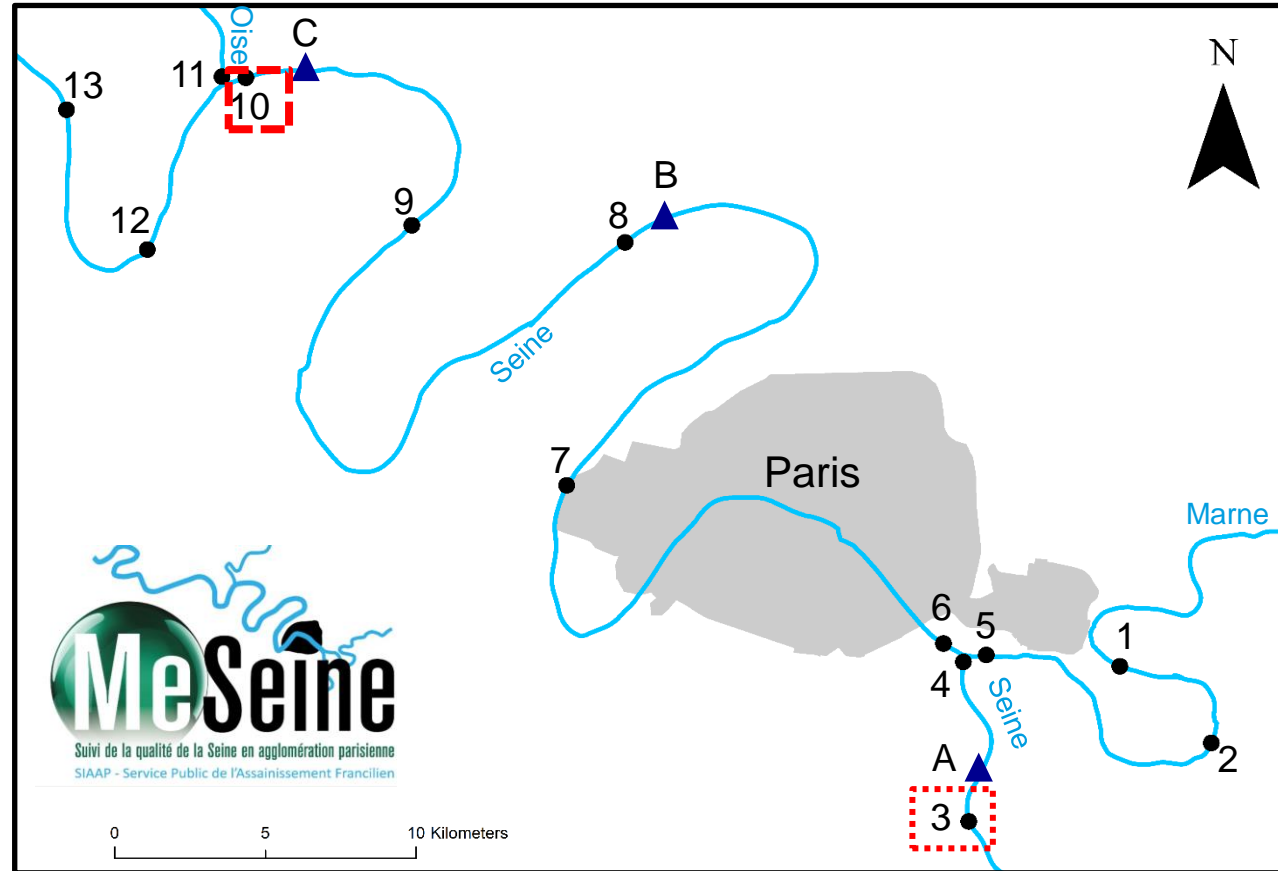
9 - Sartrouville

10 - Conflans Oise

11 - Conflans Seine

12 - Poissy

13 - Triel sur Seine



Carte des points de prélèvements amont-aval de l'agglomération parisienne dans le cadre du suivi de la MO

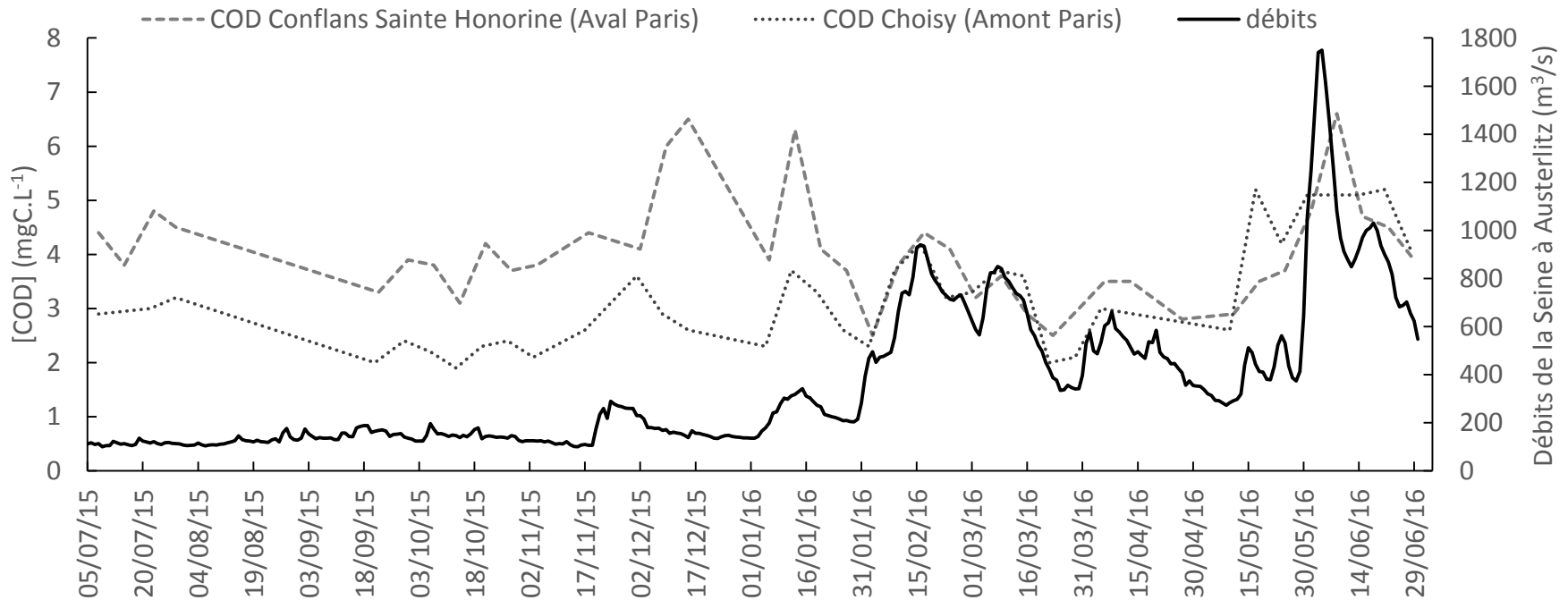
## ➤ Suivi en place depuis juillet 2015 :

Suivi **hebdomadaire** sur 13 points ( $n_{tot} = 373$ )

Spectres de fluorescence 3D et Absorbance à 254 nm

Mesure des paramètres globaux (DCOs, DBO<sub>t</sub>, DBO<sub>5</sub>, COT, COD, DCOT, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)

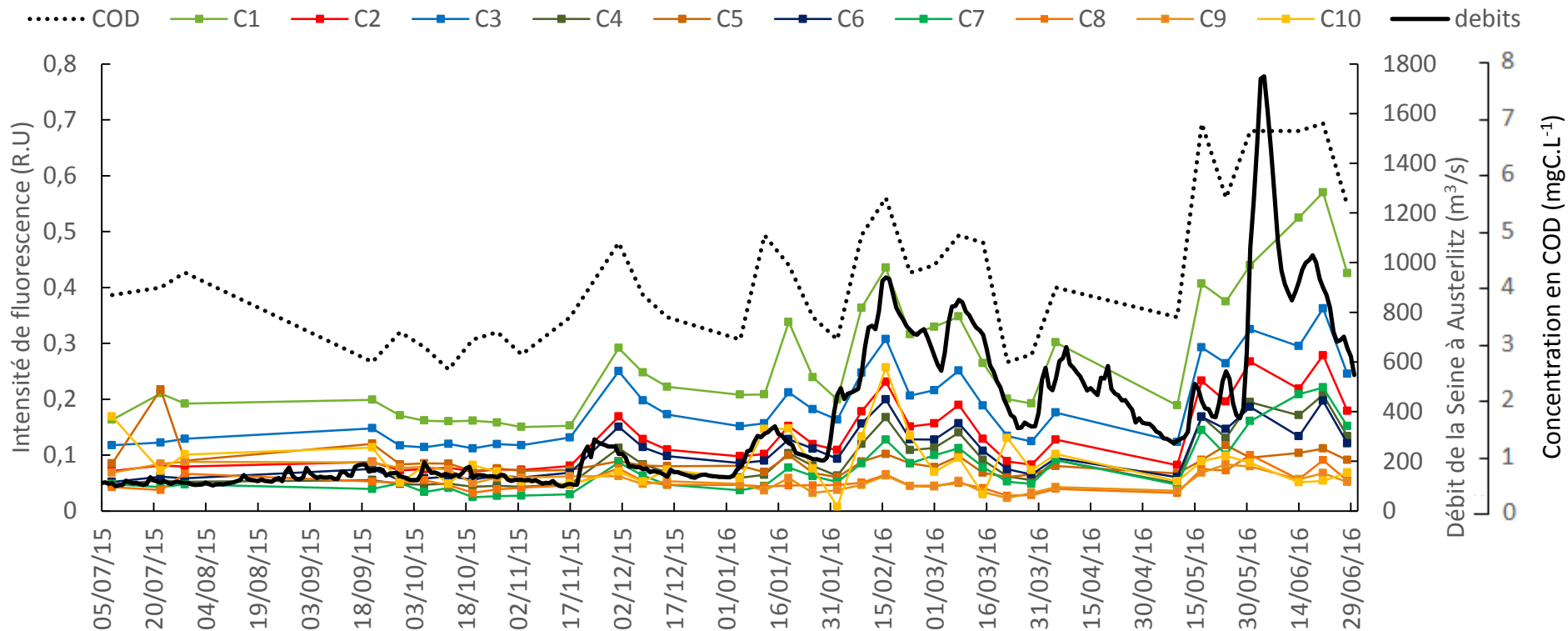
# Evolutions du COD en Seine entre l'amont et l'aval de Paris



*Chronique de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine pour l'amont et l'aval de Paris entre Juillet 2015 et Juin 2016*

- Les variations visible de la concentration en COD en Seine entre l'amont et l'aval de Paris

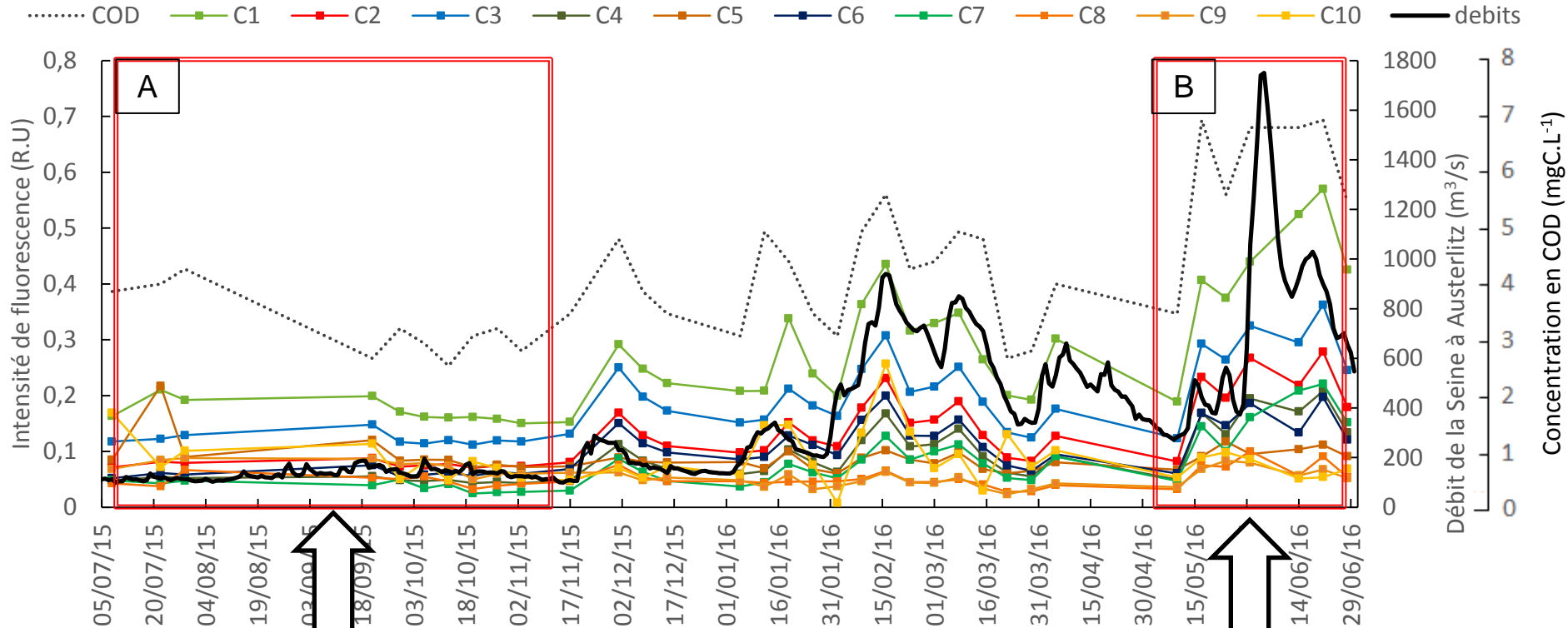
# Suivi de la MOD en Seine à l'amont de Paris (Choisy)



*Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Choisy de Juillet 2015 à Juin 2016*

- La quantité de MOD fluorescente varie avec les débits mesurés en Seine
- La spectrofluorimétrie 3D permet de suivre la **quantité** de matériel fluorescent

# Suivi de la MOD en Seine à l'amont de Paris (Choisy)

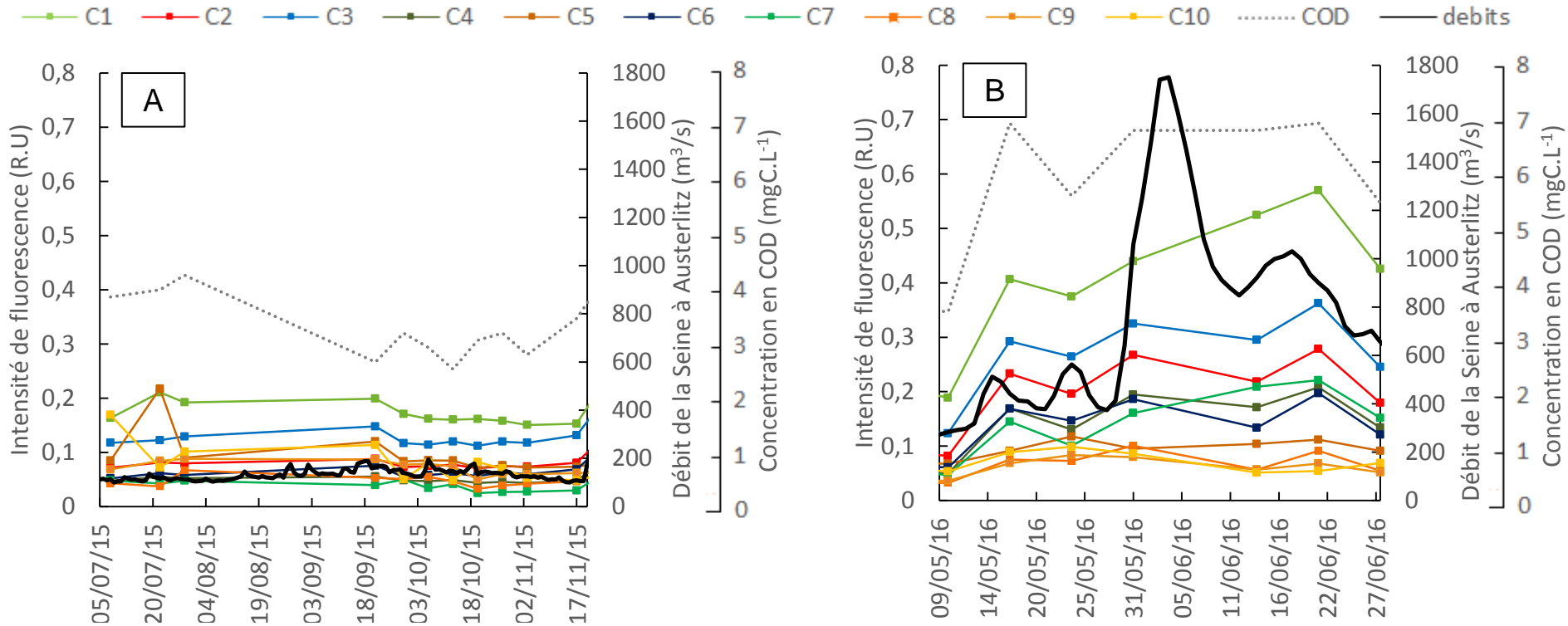


Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Choisy de Juillet 2015 à Juin 2016

Etiage 2015

Crue Juin 2016

# Suivi de la MOD en Seine à l'amont de Paris (Choisy): étiage juillet-novembre 2015 vs crue mai-juin 2016



Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Choisy en (A) période étiage juin-novembre 2015 et en (B) période de crue mai-juin 2016

➤ *Etiage juin-novembre 2015 :*

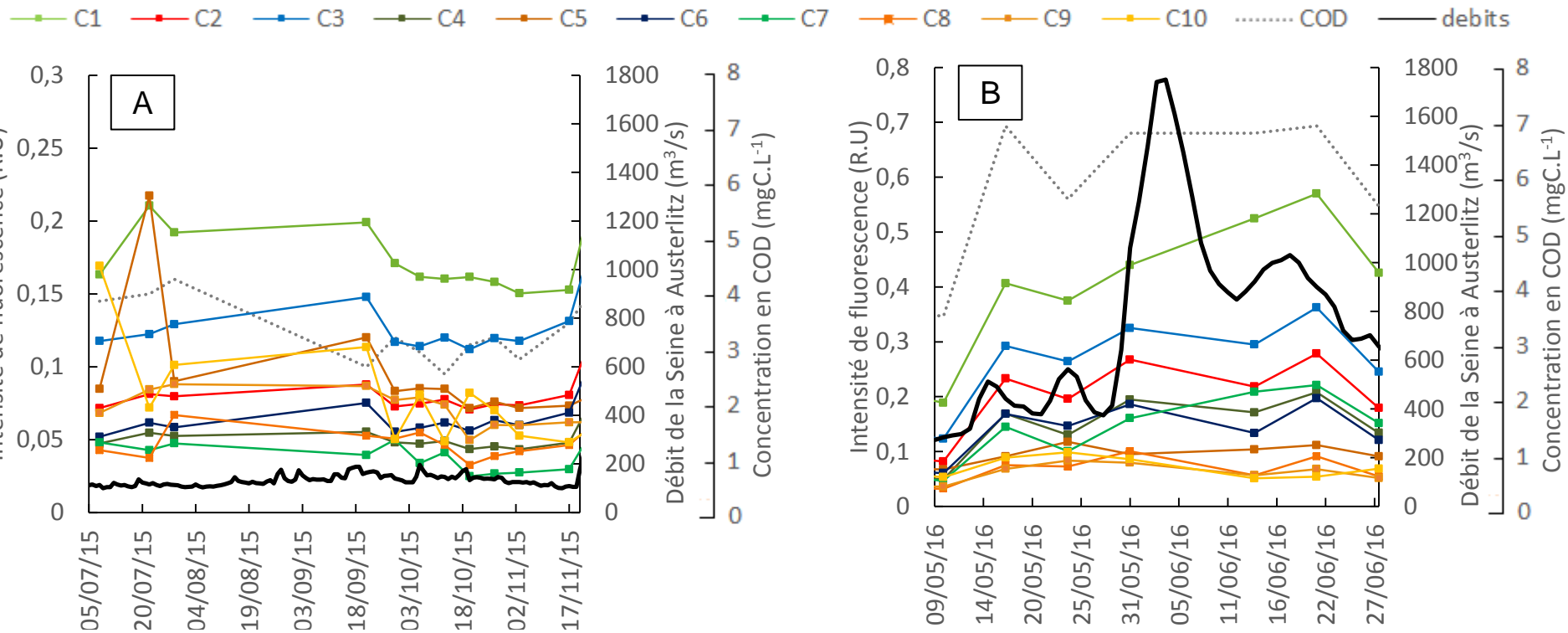
MOD de type acide fulvique (C1) + substances humiques issue activités biologiques récentes (C3) + nature protéinique (C10)

➤ *Crue mai-juin 2016 :*

MOD de type acide fulvique (C1) + substances humiques issue activités biologiques récentes (C3) + substances humiques (C2)

✓ La spectrofluorimétrie 3D permet de suivre des évolutions de **qualité** de MOD

# Suivi de la MOD en Seine à l'amont de Paris (Choisy): étiage juillet-novembre 2015 vs crue mai-juin 2016



Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Choisy en (A) période étiage juin-novembre 2015 et en (B) période de crue mai-juin 2016

➤ *Etiage juin-novembre 2015 :*

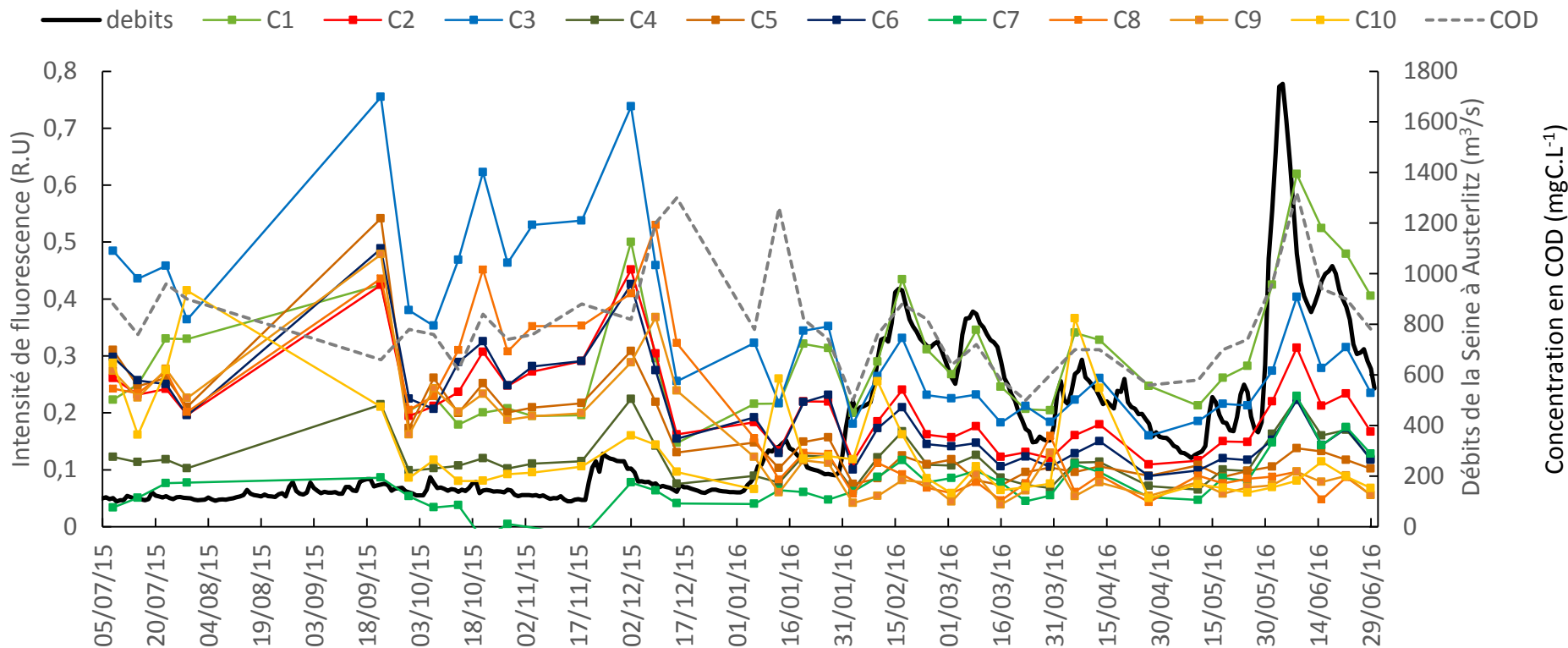
MOD de type acide fulvique (C1) + substances humiques issue activités biologiques récentes (C3) + nature protéinique (C10)

➤ *Crue mai-juin 2016 :*

MOD de type acide fulvique (C1) + substances humiques issue activités biologiques récentes (C3) + substances humiques (C2)

✓ La spectrofluorimétrie 3D permet de suivre des évolutions de **qualité** de MOD

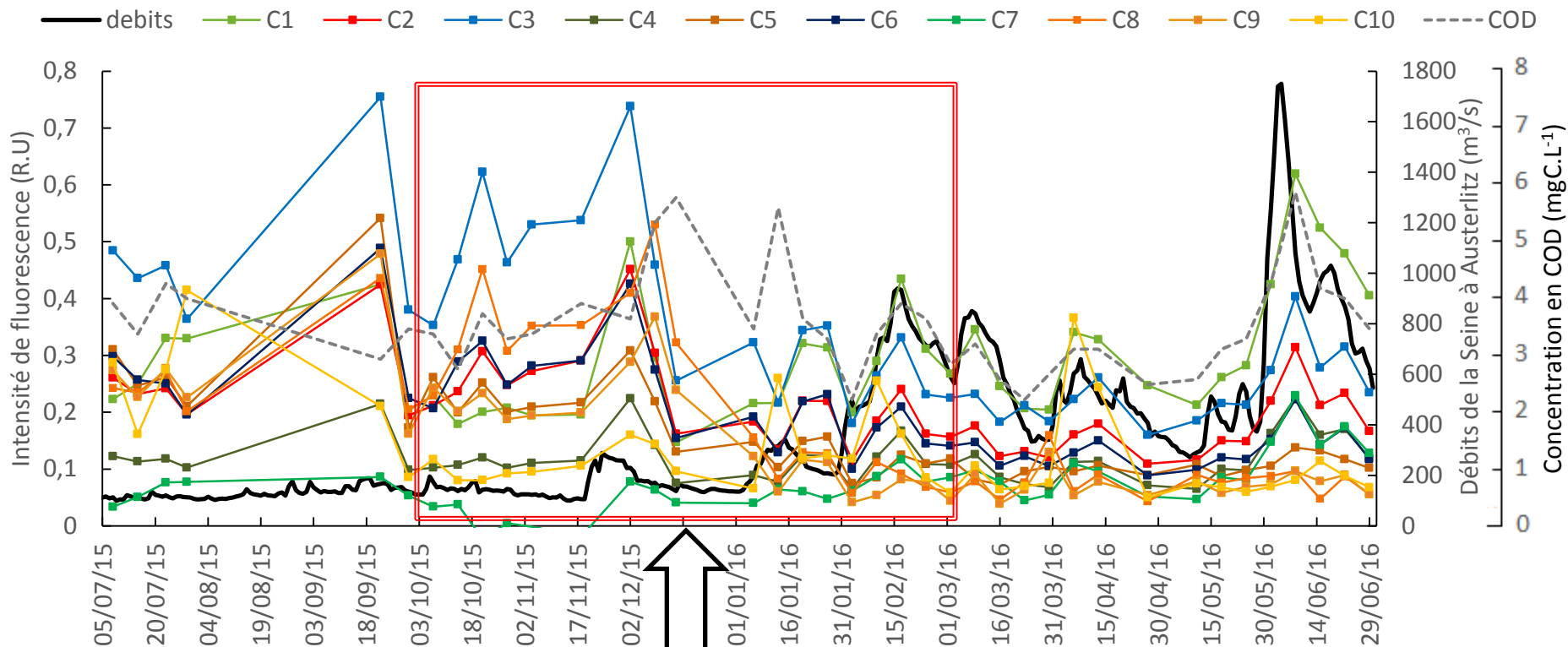
# Suivi de la MOD en Seine à l'aval de Paris (Conflans-Sainte-Honorine)



Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Conflans-Sainte-Honorine de Juillet 2015 à Juin 2016

➤ Importantes variations de fluorescence en Seine pas seulement liées au débits

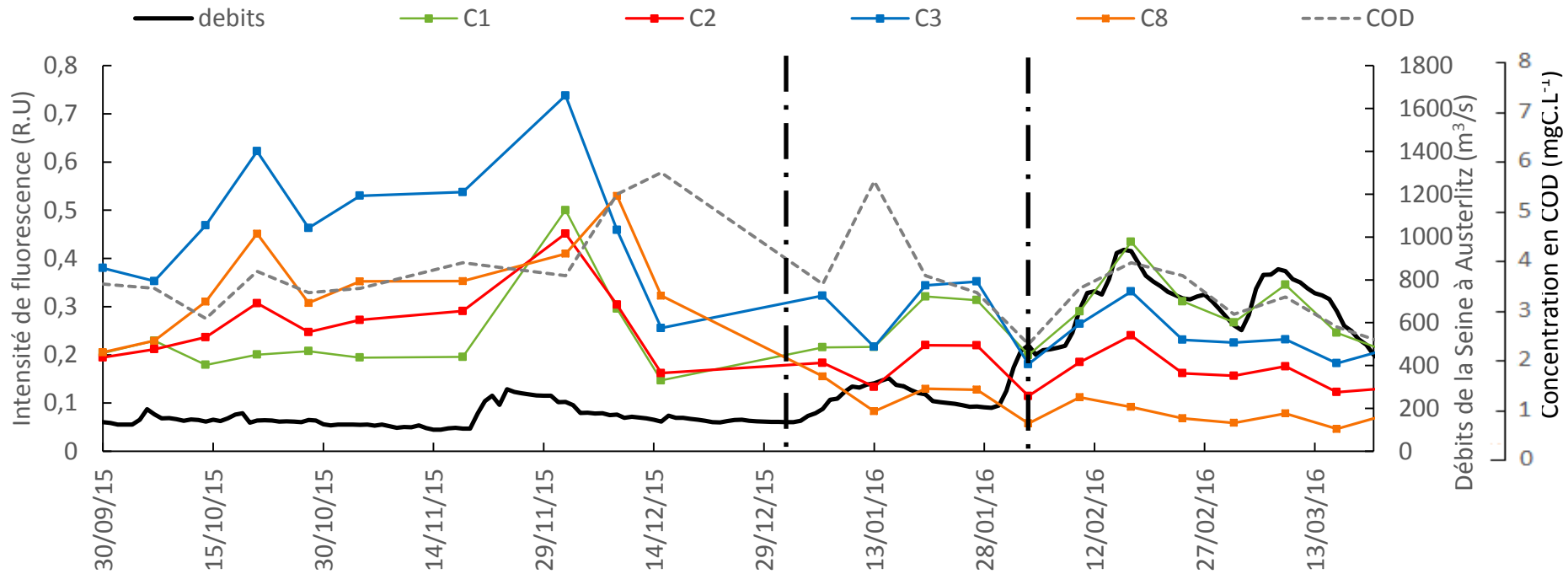
# Suivi de la MOD en Seine à l'aval de Paris (Conflans-Sainte-Honorine)



Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Conflans-Sainte-Honorine de Juillet 2015 à Juin 2016



# Variation de la qualité de MOD fluorescente en Seine: Conflans-Sainte-Honorine (Aval de Paris)



Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Conflans-Sainte-Honorine de septembre 2015 à mars 2016

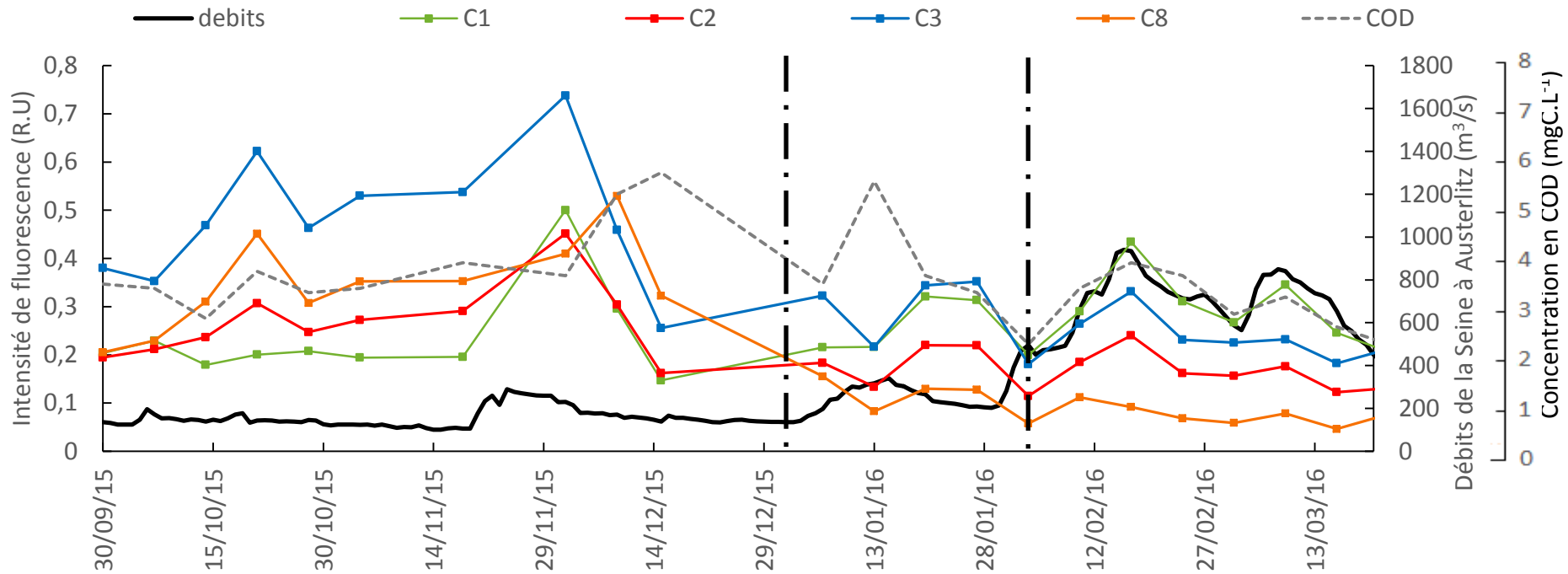
➤ Du 07/10/15 au 06/01/16

MOD de type substances humiques issue d'activités biologiques récentes (C3) + nature protéinique (C8)

➤ Du 06/01/16 au 16/03/16 :

MOD de type acide fulvique (C1) + substances humiques issue activités biologiques récentes (C3) + substances humiques (C2)

# Variation de la qualité de MOD fluorescente en Seine: Conflans-Sainte-Honorine (Aval de Paris)



Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Conflans-Sainte-Honorine de septembre 2015 à mars 2016

➤ Du 07/10/15 au 06/01/16

MOD de type substances humiques issue d'activités biologiques récentes (C3) + nature protéinique (C8)



Rejet de station d'épuration/maintenance de Seine Aval

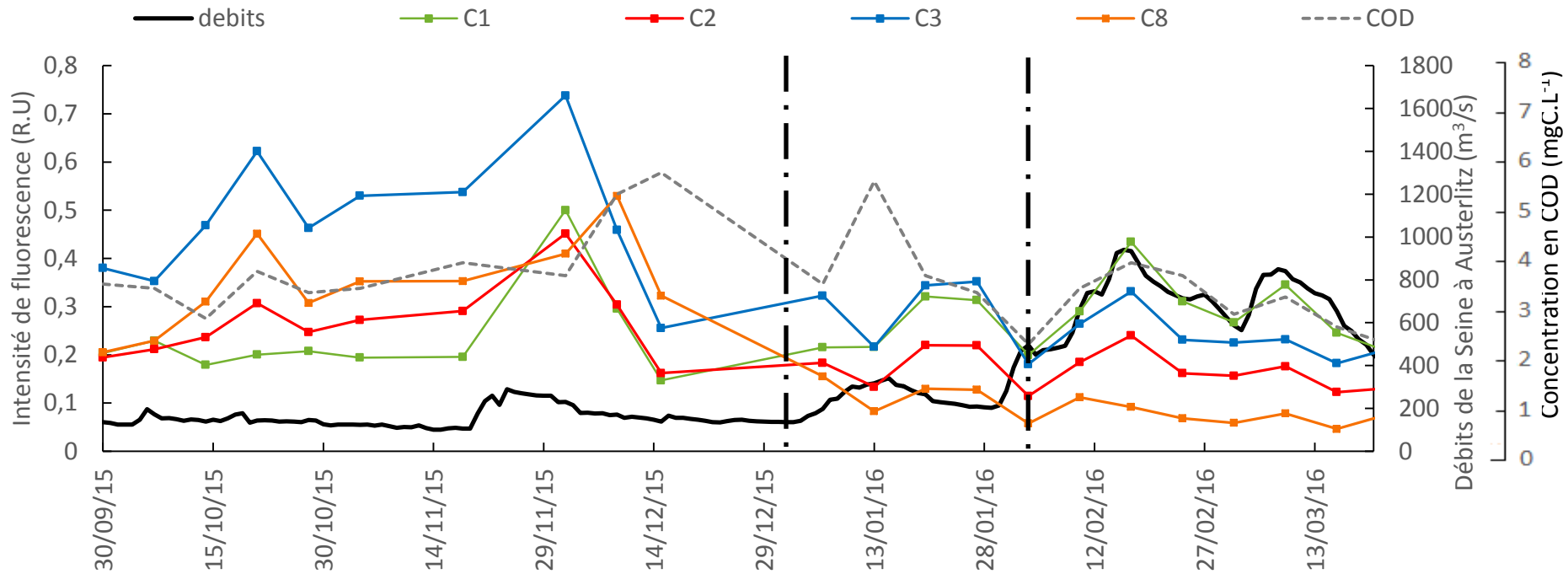
➤ Du 06/01/16 au 16/03/16 :

MOD de type acide fulvique (C1) + substances humiques issue activités biologiques récentes (C3) + substances humiques (C2)



Fin de maintenance et augmentation des débits

# Variation de la qualité de MOD fluorescente en Seine: Conflans-Sainte-Honorine (Aval de Paris)



Chronique des variations d'intensités de fluorescence, de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine à Conflans-Sainte-Honorine de septembre 2015 à mars 2016

➤ Du 07/10/15 au 06/01/16

MOD de type substances humiques issue d'activités biologiques récentes (C3) + nature protéinique (C8)



Rejet de station d'épuration/maintenance de Seine Aval

➤ Du 06/01/16 au 16/03/16 :

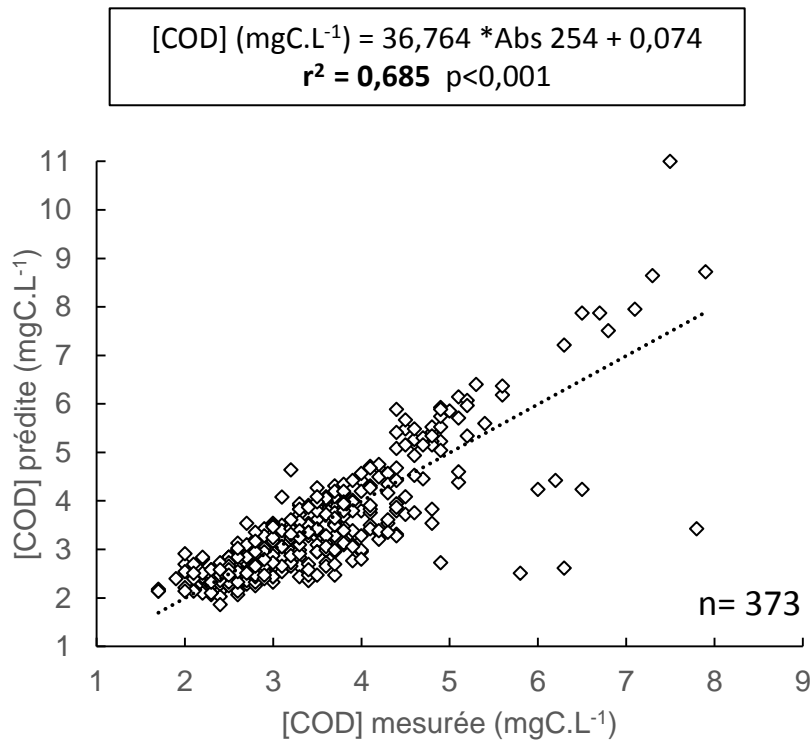
MOD de type acide fulvique (C1) + substances humiques issue activités biologiques récentes (C3) + substances humiques (C2)



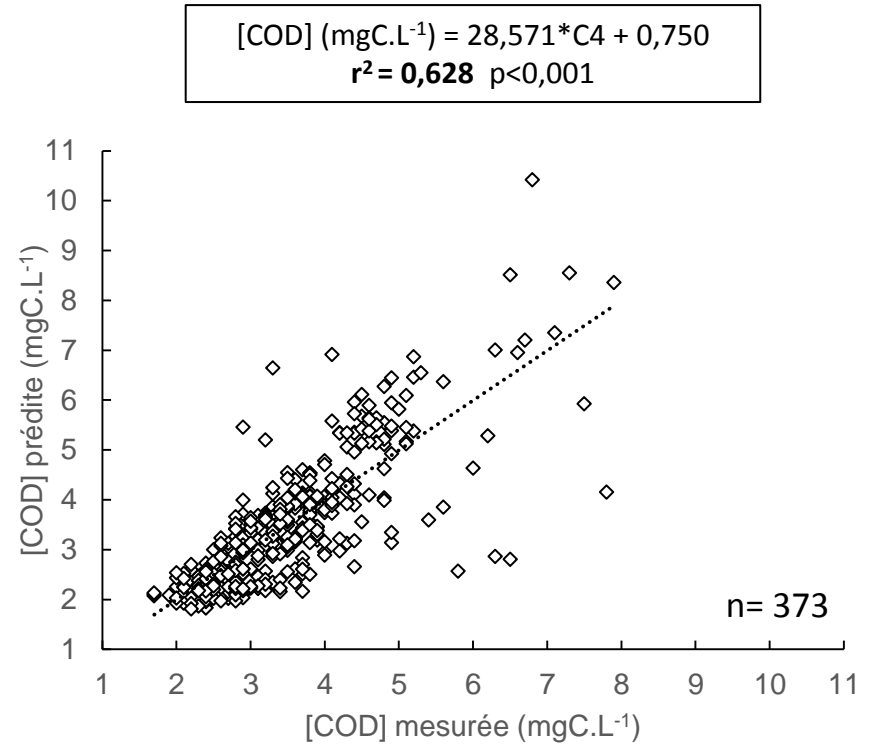
Fin de maintenance et augmentation des débits

✓ La spectrofluorimétrie 3D permet de suivre l'impact des STEP sur le milieu récepteur

# Prédiction de la concentration en COD sur l'ensemble du suivi



Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire **simple** et les valeurs de COD observées

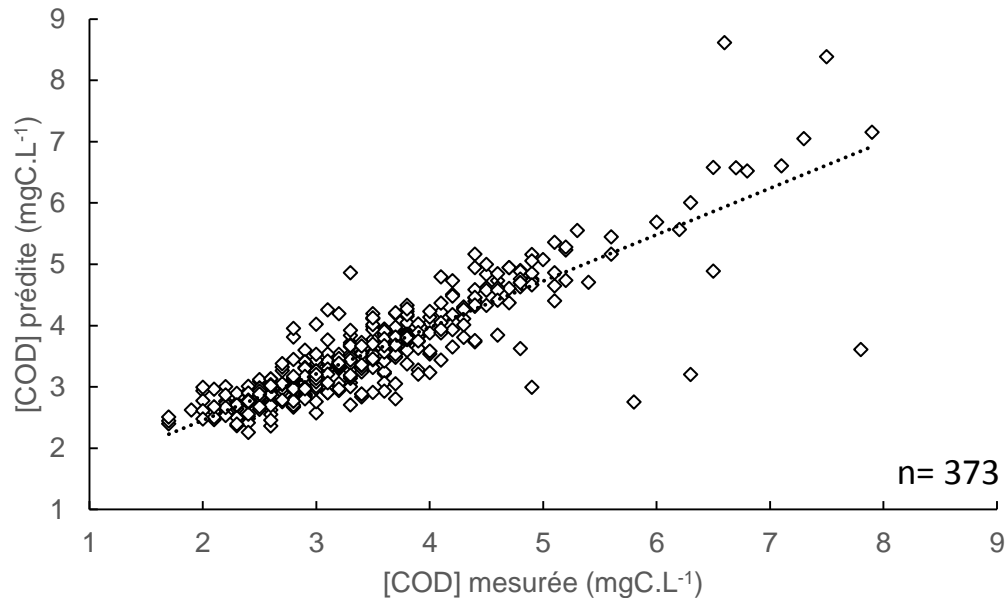


Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire **simple** et les valeurs de COD observées

- Bonne prédiction de la concentration en COD par l'absorbance à 254 nm
- La fluorescence des composés de type substance humique (C4) permet de prédire la concentration en COD de façon similaire

# Prédiction de la concentration en COD sur l'ensemble du suivi

$$[\text{COD}] \text{ (mgC.L}^{-1}\text{)} = 1,29 + 3,52 \cdot \text{C8} + 1,44 \cdot \text{C10} + 24,44 \cdot \text{Abs 254}$$
$$r^2 = 0,757 \quad r^2 \text{ ajusté} = 0,755 \quad p < 0,001$$



*Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire **multiple** et les valeurs de COD observées*

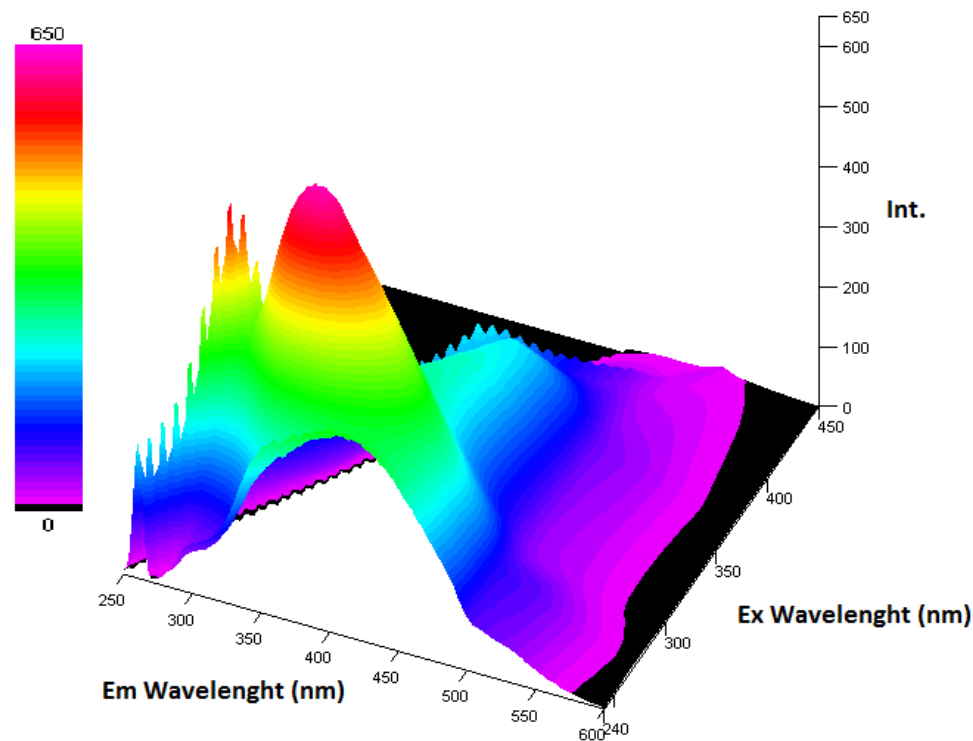
- Amélioration de la prédiction de la concentration en COD en combinant l'absorbance à 254 nm et des composantes de « types protéiniques » (C10 tyrosine + C8 tryptophane)

# Conclusions

- Caractérisation fine/rapide de la MOD par Spectrofluorimétrie 3D  
=> 10 composantes de fluorescence PARAFAC identifiées
- La spectrofluorimétrie 3D permet de suivre les évolution spatio-temporelle de la qualité et quantité de MOD en Seine
  - Variation d'intensités de fluorescence Amont-Aval + Saisonnières
  - Identification de composantes protéiniques « traceur de rejet de STEP »
- Amélioration de la prédiction du COD par ajout de la spectrofluorimétrie 3D à l'absorbance à 254 nm.

La spectrofluorimétrie 3D présente un fort potentiel d'application:  
Potentiel de traitabilité de la MOD (potabilisation)  
Informations sur biogéochimie du milieu récepteur

# Merci de votre attention



## Remerciements:

SIAAP : Vincent Rocher, Sabrina Guérin, Elise Alibert & laboratoire d'analyse du SIAAP  
Cellule technique du LEESU : Mohamed Saad