

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^{1*}, Sabrina Guérin², Vincent Rocher², Gilles Varrault^{1*}.

¹ LEESU, Université Paris-Est (UMR MA 102), Ecole des Ponts ParisTech, UPEC, AgroParisTech, Créteil, France

² SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, Colombes, France

* angelique.goffin@u-pec.fr, varrault@u-pec.fr

Résumé

Les méthodes utilisées à l'heure actuelle pour caractériser la MOD nécessitent souvent l'extraction et la purification de la MOD. Elles sont coûteuses et requièrent un temps de préparation et d'analyse très important. En outre, ce temps de préparation et d'analyse ne permet pas une gestion en temps réel des procédés de potabilisation des eaux. La spectrofluorimétrie 3D est un outil qui, outre sa rapidité d'analyse et sa grande cadence analytique, présente la possibilité d'être utilisée en ligne. Cette technologie permet à l'heure actuelle une caractérisation qualitative et semi quantitative de la MOD par le biais de fluorophores représentatifs de structures types de certains composés (substances humiques, protéines, ...).

L'amélioration du suivi de la MOD dans les milieux aquatiques et l'optimisation du pilotage des ouvrages de potabilisation des eaux passent par la mise en place d'indicateurs de qualité et de quantité de la MOD découlant des mesures de fluorescence 3D. A terme, le suivi en ligne et en temps réel combiné au développement d'un algorithme de traitement des spectres de fluorescence permettra l'obtention en temps réel de ces indicateurs pour caractériser efficacement la MOD et ainsi optimiser la gestion des ouvrages de potabilisation des eaux.

1 Introduction

La matière organique (MO) est ubiquiste dans l'environnement et au cœur de nombreux processus régissant la qualité des milieux aquatiques. Connaître finement la quantité et la qualité de matière organique dissoute (MOD) présente un enjeu important pour de nombreux acteurs du monde de l'eau. Caractériser la MOD dans les eaux prélevés pour les usines de potabilisation permet d'anticiper sa traitabilité qui peut varier de façon saisonnière (crues, étiages), mais aussi de définir le risque de génération de sous-produits de désinfection toxiques pour la santé. La MOD influence également la biodisponibilité et la spéciation des micropolluants organiques et métalliques dans les milieux récepteurs.

Les méthodes utilisées à l'heure actuelle pour caractériser la MO nécessitent souvent l'extraction et la purification de la MOD. Elles sont coûteuses et requièrent un temps long de préparation et d'analyse. Or dans un contexte opérationnel de traitement des eaux usées ou de potabilisation des eaux, il est important d'être en mesure de caractériser la MOD en ligne afin d'agir efficacement et en temps réel sur le fonctionnement des procédés de traitement. La spectrofluorimétrie 3D est un outil qui, outre sa rapidité d'analyse et sa grande cadence analytique, présente la possibilité d'être utilisée en ligne. Cette technologie permet à l'heure actuelle une caractérisation qualitative et semi quantitative de la MO par le biais de fluorophores représentatifs de structures types de certains composés (substances humiques, protéines,...). L'amélioration du suivi de la MO dans les milieux aquatiques et l'optimisation du pilotage des ouvrages de traitement eaux passent par la mise en place d'indicateurs de qualité et de quantité de MO découlant des mesures de fluorescence 3D. A terme, le suivi en ligne et en temps réel combiné au développement d'un algorithme de traitement des spectres de fluorescence permettra l'obtention en temps réel de ces indicateurs pour caractériser efficacement la MO et ainsi optimiser la gestion des ouvrages de traitement et de potabilisation des eaux.

Ces travaux portent sur la caractérisation physico-chimique de la matière organique dissoute et l'identification de ses sources dans la Seine et ses principaux affluents à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne.

2 Matériel et méthodes

2.1 Prélèvements

Un suivi hebdomadaire de la MOD a été réalisé en Seine du 05 juillet 2015 au 28 juin 2016, pour un total de 373 échantillons. L'ensemble des prélèvements ont été réalisés par le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) dans le cadre du réseau de mesure MeSeine (Mesure en Seine). Pour cette étude, 13 sites d'échantillonnage ont été retenus et couvrent la Seine de Choisy à Triel-sur-Seine, la Marne de Champigny-sur-Marne à Alfortville et enfin l'Oise avec un site à Conflans-Sainte-Honorine. Les emplacements des points de prélèvements de cette étude sont présentés dans la figure n°1.

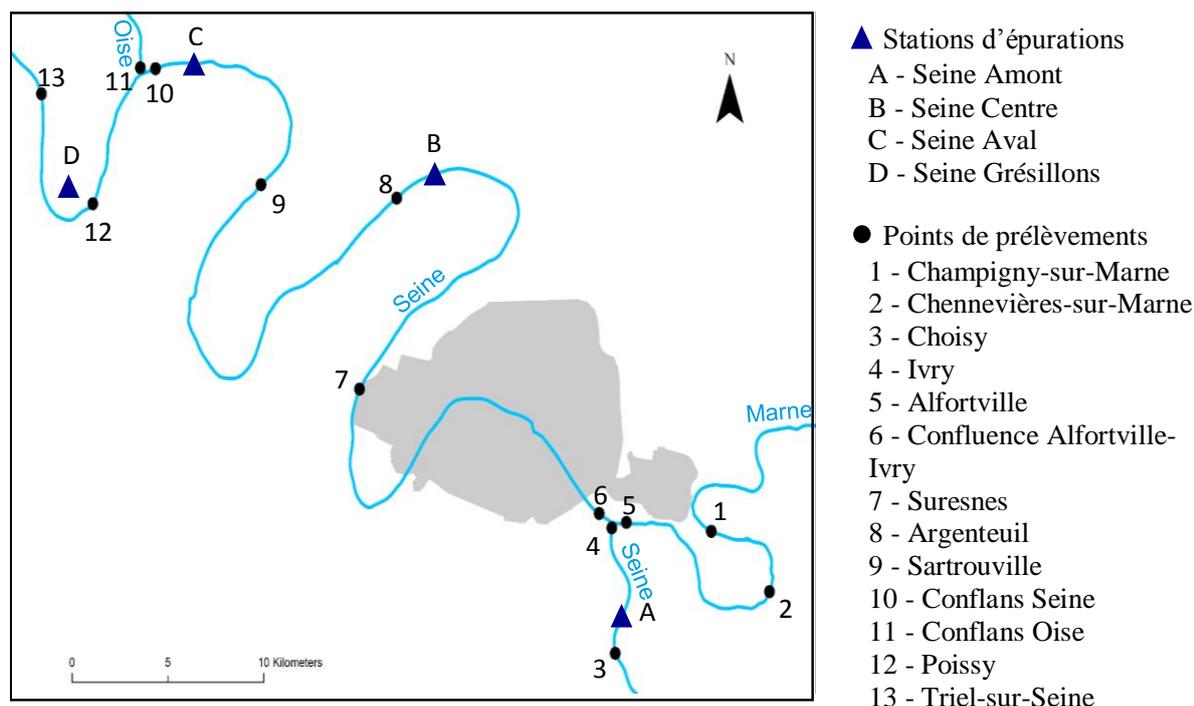


Figure 1 : Carte des points de prélèvements amont-aval de l'agglomération parisienne dans le cadre du suivi de la MO

L'ensemble des prélèvements ont été filtrés avec des filtres GF/F d'une porosité de 0,7 µm (whatman) en fibre de verre. L'analyse des paramètres optiques (spectroscopie UV-visible et spectrofluorescence) 3D a été réalisée en parallèle des paramètres globaux.

2.2 Carbone organique dissous et mesures optiques

La concentration en carbone organique dissous (COD) a été analysée selon les méthodes standardisées de l'AFNOR (NF EN 1484 + filtration) par le laboratoire interne du SIAAP certifié COFRAC.

L'absorbance à 254 nm a été mesurée dans une cuve en quartz de 1 cm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (UviLine 9400, Seconam). Pour chaque échantillon, le SUVA (Specific Ultra-Violet Absorbance) a été déterminé. Il s'agit de la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde fixée (ici 254 nm) normalisée par la concentration en COD :

$$\text{SUVA} = (\text{Abs}_{254} / [\text{COD}]) * 100$$

Pour lequel Abs_{254} signifie l'absorbance à 254 nm en cm^{-1} et [COD], la concentration en COD en mgC L^{-1} . Le SUVA permet l'évaluation du caractère aromatique de la matière organique présente dans l'échantillon. Un SUVA à 254 nm inférieur à $3 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ est caractéristique d'une eau contenant principalement de la matière organique non humique, hydrophile et de faible poids moléculaire tandis qu'un SUVA à 254 nm supérieur à $4 \text{ L mgC}^{-1} \text{ m}^{-1}$ est caractéristique d'une eau contenant de la matière organique plus hydrophobe et aromatique avec un poids moléculaire important (Swietlik et Sikorska, 2005).

Les spectres de fluorescence sont obtenus grâce à un spectrofluorimètre 3D (Jasco FP-8300) équipé d'une lampe Xenon (150 W) comme source d'excitation. L'acquisition des spectres et leur exportation sont contrôlées par le logiciel Spectra Manager II. Les mesures ont été réalisées dans une cuve de 1 cm en quartz à une température contrôlée de 20°C pour éviter les phénomènes d'extinction de fluorescence (Watras et al., 2011). Les spectres de fluorescence ont été mesurés pour une plage de longueur d'ondes d'excitations (λ_{ex}) de 240 à 450 nm pour intervalle de 5 nm et une plage de longueur d'onde d'émission (λ_{em}) de 250 à 600 nm pour un intervalle de 2 nm, pour une vitesse de Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

scan de 1000 nm/min, un temps de réponse de 0,1s et un voltage de 387 V pour le photomultiplicateur (PMT). Afin d'éviter tout effet de filtre interne, les échantillons sont dilués avec de l'eau ultra pure pour que leur absorbance UV ne dépasse pas 0,05 à 254 nm (Lakowicz, 1999).

Après soustraction du blanc, les spectres de fluorescences ont été normalisés par l'aire du pic Raman selon la méthode développée par Lawaetz et Stedmon (2009). Les composantes de fluorescences ont été obtenues via un algorithme de déconvolution des spectres de fluorescence nommé PARAFAC (parallel factor analysis). Cette procédure développée par Murphy et al. (2013), a été utilisée grâce à la toolbox « DrEEM » sous Matlab R2013b (MathWorks, USA). L'identification des composantes PARAFAC a été réalisée après comparaison avec la base de données OpenFluor mais également avec les données de littérature. A titre indicatif, les principaux fluorophores définis dans la littérature sont présentés dans le tableau n°1.

Tableau 1 : Principaux fluorophores de la matière organique issus de la littérature

Fluorophores (Coble, 1996)	Fluorophores (Parlanti et al., 2000)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
C	α	330 – 350	420 - 480	Substances type humiques
A	α'	250 – 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
M	β	310 – 320	380 - 420	Matériel récent, composante biologique
B	γ	270 – 280	300 - 320	Tyrosine
T	δ	270-280	320-380	Tryptophane ou protéines + activité bactérienne

2.3 Traitements statistiques

L'ensemble des matrices de corrélations entre les différents paramètres ont été réalisées à l'aide du logiciel R-Studio version 3.1.2. L'analyse des variances (ANOVA) a été utilisée pour comparer la co-variation des différents paramètres testés. Pour chaque corrélation comportant des données normalement distribuées (test de Shapiro-Wilk), le coefficient de Pearson a été défini. Afin de statuer sur la significativité des corrélations, la « P-value » a été définie par le test de Fisher. Si celle-ci est inférieure à 0,05 la corrélation est alors significative.

3 Résultats et discussions

Pour cette année, nous allons présenter les premières observations et interprétations pour 4 des 13 sites échantillonnés dans le cadre de ce suivi. Celles-ci permettront de présenter des premières tendances de variations de qualités et quantités de MOD fluorescente entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne en Seine ainsi que pour deux de ses affluents (la Marne et l'Oise). Ainsi, les sites de Alfortville (Marne), Choisy (Amont de Paris), Conflans-Sainte-Honorine coté Seine et Oise (Aval de Paris), ont été retenus pour leurs positions respectives. L'interprétation complète des données obtenues pour les 13 sites sera effectuée dans le rapport de 2017.

3.1 Évolutions des débits en Marne, Seine et Oise

L'ensemble des débits mesurés en Marne (Alfortville), Seine (Austerlitz) et Oise (Creil) pour la période du 05/07/15 au 29/06/16 est présenté dans la figure n°2 ci-après.

Plusieurs phases de variations des débits mesurés en Seine peuvent être identifiées. Entre le 05/07/15 et le 17/11/15, des débits inférieurs à 200 m³/s sont observés. Puis, les débits mesurés augmentent jusqu'à 300 m³/s le 16/01/16 pour atteindre des débits maximum de 900 m³/s entre le 30/01/16 et le 28/05/16 témoignant d'une période de crue significative. Enfin une seconde crue, comportant une amplitude de variation de débits plus importante, est observée entre le 30/05/16 et le 30/06/16 avec un pic de débits de 1750 m³/s atteint le 04/06/16.

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

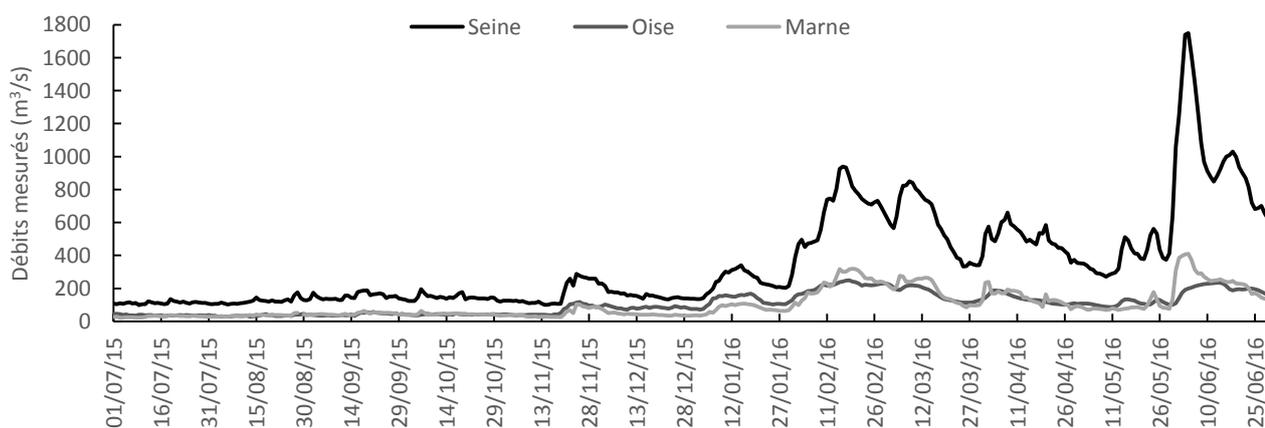


Figure 2 : Chronique des débits mesurés en Seine (Austerlitz), Oise (Creil), Marne (Alfortville) entre juillet 2015 et juin 2016

Contrairement aux débits mesurés en Seine, les débits de la Marne et de l'Oise ne dépassent pas les 400 m³/s. Cependant, les deux cours d'eau présentent des temporalités de variation de débits parallèles à ceux observés en Seine.

3.2 Evolutions de la concentration en carbone organique dissous en Marne, Seine et Oise

Les figures n°3, 4 et 5 présentent les chroniques de concentration en COD et des débits mesurés respectivement en Marne, Seine et Oise entre juillet 2015 et juin 2016.

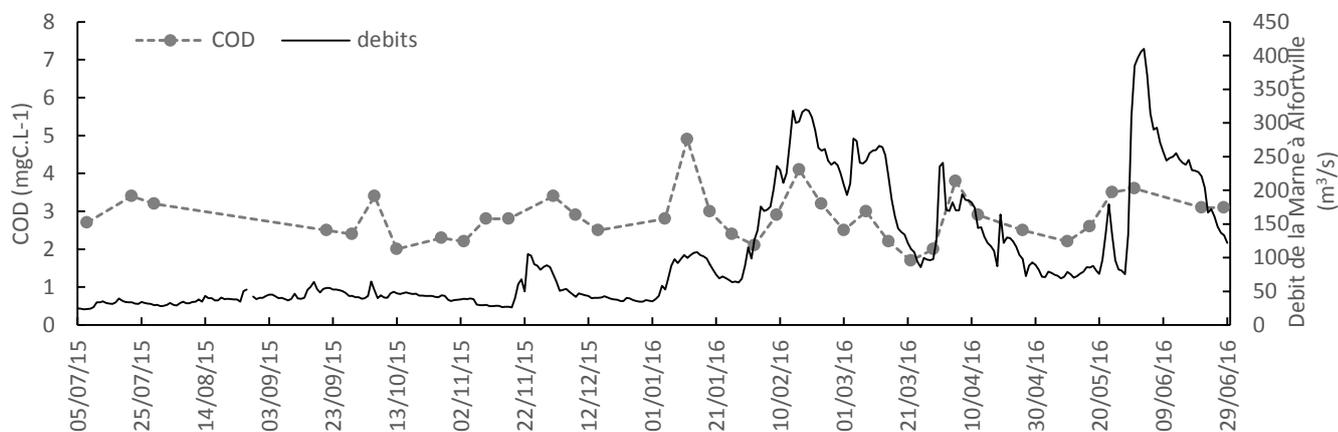


Figure 3 : Chronique de la concentration en COD et des débits mesurés en Marne (Alfortville) entre juillet 2015 et juin 2016

Pour l'ensemble de la période étudiée, la concentration en COD mesurée en Marne est comprise entre 1,7 et 4,9 mgC.L⁻¹. Sur l'année, six pics de concentrations élevés en COD ont été observés le : 06/10/15 (3,4 mgC.L⁻¹), 01/12/15 (3,4 mgC.L⁻¹), 12/01/16 (4,9 mgC.L⁻¹), 16/02/16 (4 mgC.L⁻¹), 05/04/16 (3,8 mgC.L⁻¹) et le 30/05/16 (3,5 mgC.L⁻¹). Selon la période de l'année prise en considération, l'occurrence de ces événements et leur intensité diffèrent.

Ainsi, des augmentations de débits peuvent être associées à des variations modérées de la concentration en COD et inversement, selon la temporalité de l'événement. On notera cependant une exception pour la crue de juin 2016, où le pic de COD (3,6 mgC.L⁻¹) survient entre le 24 et le 30 mai 2016, avant le pic de crue de la Marne 397 m³/s observé le 1 juin 2016.

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

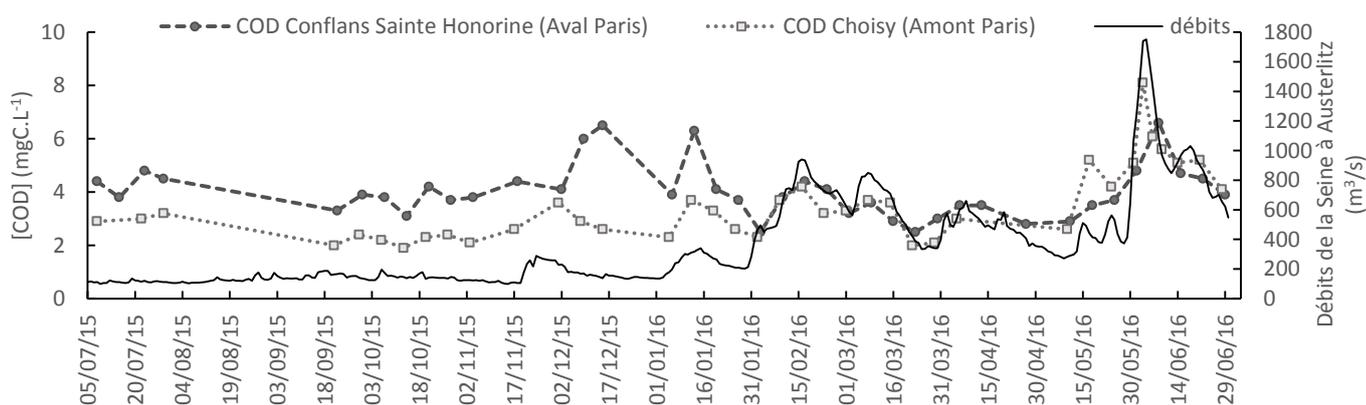


Figure 4 : Chronique de la concentration en COD et des débits mesurés en Seine pour l'amont et l'aval de Paris entre juillet 2015 et juin 2016

La moyenne des concentrations en COD mesurées à Choisy, en amont de l'agglomération parisienne, est de $3,43 \pm 0,10 \text{ mgC.L}^{-1}$. Une augmentation de la concentration moyenne en COD est observée à l'aval de Paris, pour atteindre $4,02 \pm 0,09 \text{ mgC.L}^{-1}$ à Conflans-Sainte-Honorine. Ce phénomène est probablement dû aux effluents de station d'épuration dans l'agglomération, notamment ceux de la STEP Seine-Aval.

Entre le 05/07/15 et le 01/12/15, la différence de concentration en COD entre l'amont et l'aval de Paris varie de $\pm 1,5 \text{ mgC.L}^{-1}$. Cette valeur double pour atteindre $\pm 3 \text{ mgC.L}^{-1}$ entre le 02/12/15 et le 12/01/16, période correspondant au moment où les interventions de maintenance réalisées sur la station de Seine Aval étaient les plus importantes (maintenance comprise entre le 01/10/15 et le 31/01/16), mais également à une époque de l'année où les débits de la Seine recensés étaient inférieurs à $200 \text{ m}^3/\text{s}$.

Après la mi-janvier 2016 et jusqu'à la fin du suivi le 29/06/16, de plus faibles variations ($\pm 0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$) de concentration en COD entre l'amont et l'aval de Paris sont répertoriées. Une des principales raisons de ce phénomène est associée à l'augmentation importante du débit de la Seine en parallèle pour cette même période ($250 \text{ m}^3/\text{s} < \text{débit Seine} < 1750 \text{ m}^3/\text{s}$), entraînant une plus forte dilution des rejets de station d'épuration. De manière générale, les variations de concentration en COD semblent suivre celle des débits pour la période étudiée.

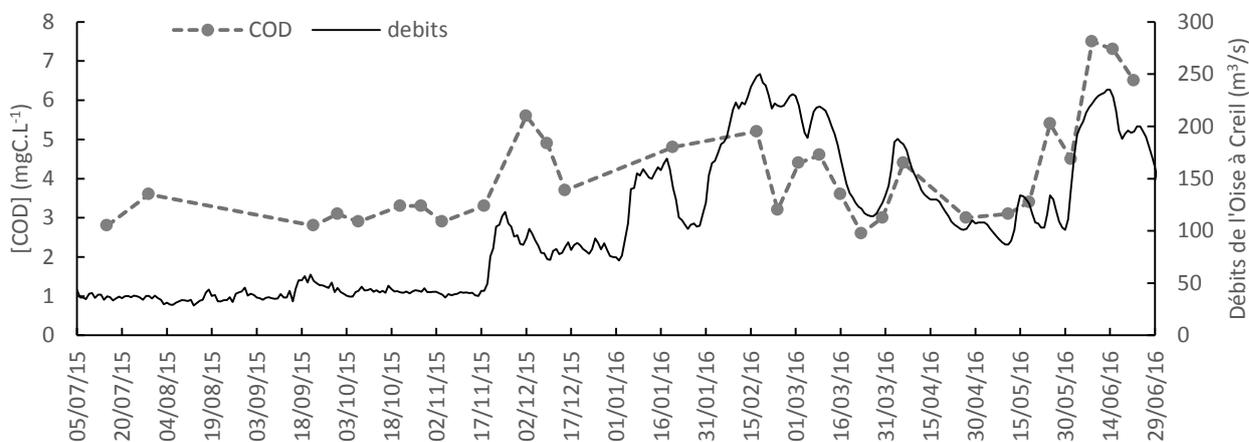


Figure 5 : Chronique des débits mesurés en Oise et la concentration en COD à Conflans-Sainte-Honorine (côté Oise) entre juillet 2015 et juin 2016

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

La concentration en COD mesurée dans l'Oise comporte comme le débit, deux phases distinctes. Lors de la première phase, période de basses-eaux, du 15/07/15 au 04/11/15, le COD présente des valeurs de relativement stables d'environ 2.9 mgC.L^{-1} avec des débits d'Oise également stables (inférieurs à $50 \text{ m}^3/\text{s}$).

La deuxième phase concerne le reste de la période étudiée avec des variations importantes de la concentration en COD proche de celles des débits de l'Oise. Un premier pic de COD est observé le 02/11/15, quelques jours après la survenue d'un pic de débit de l'Oise de $107 \text{ m}^3/\text{s}$ mesuré le 23/11/15. Ce décalage est associé aux premiers lessivages des sols de la saison permettant des apports importants de COD dans le milieu récepteur avec une concentration en COD qui passe de $2,9$ à $5,6 \text{ mgC.L}^{-1}$.

Une deuxième augmentation significative de la concentration en COD, passant de $3,1$ à $7,5 \text{ mgC.L}^{-1}$, est observée du 25/05/16 au 29/06/16, lors de la survenue d'un nouvel épisode crue.

3.3 Évolution du SUVA_{254 nm} en Marne, Seine et Oise

Les figures n°6, 7 et 8 présentent les variations du SUVA_{254 nm} et des débits mesurés en Marne, Seine et Oise de juillet 2015 à juin 2016.

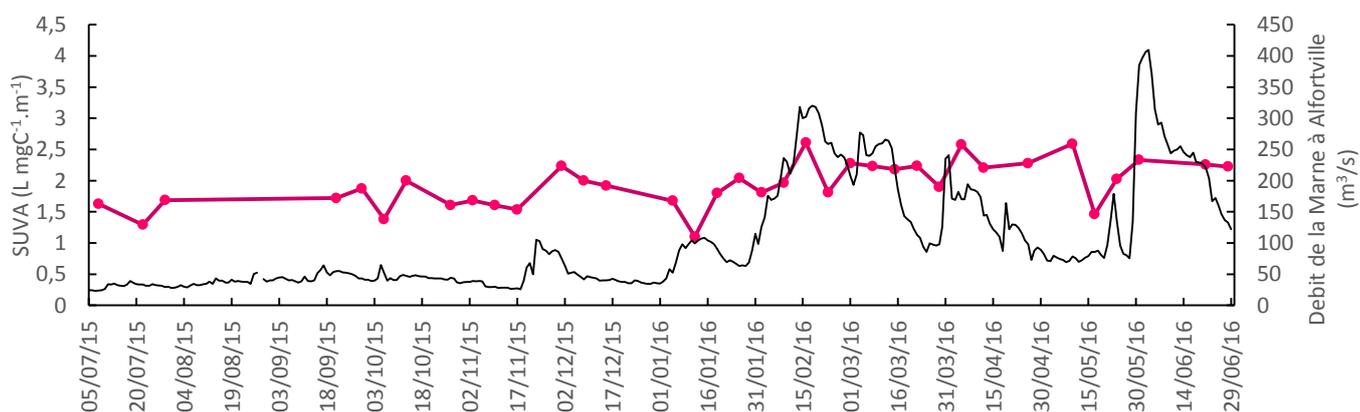


Figure 6 : Évolution du SUVA_{254 nm} et du débit mesuré en Marne (Alfortville) entre juillet 2015 et juin 2016

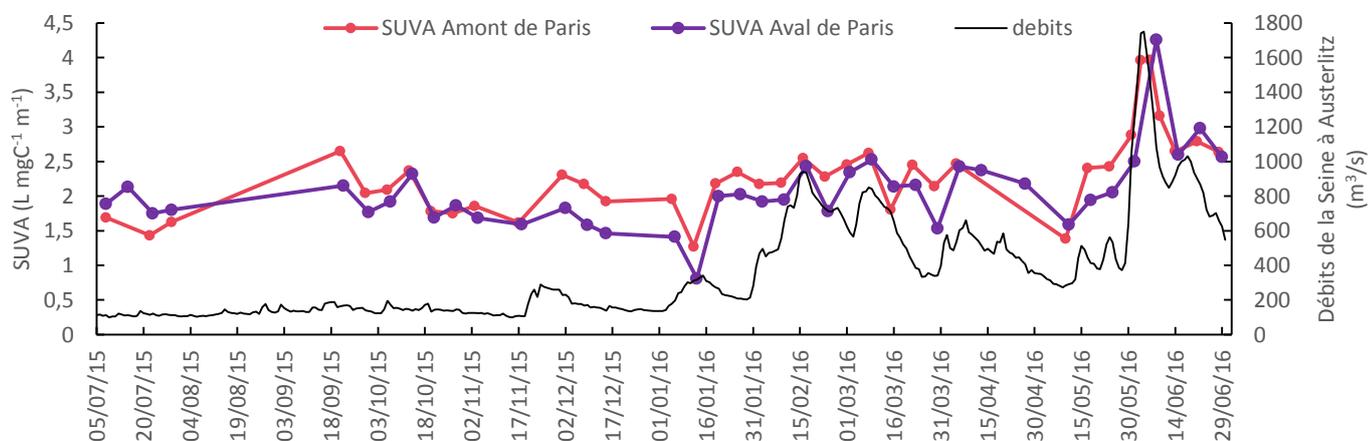


Figure 7 : Évolution du SUVA_{254 nm} en Amont (Choisy) et Aval de Paris (Conflans-Sainte-Honorine) et du débit mesuré en Seine entre juillet 2015 et juin 2016

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

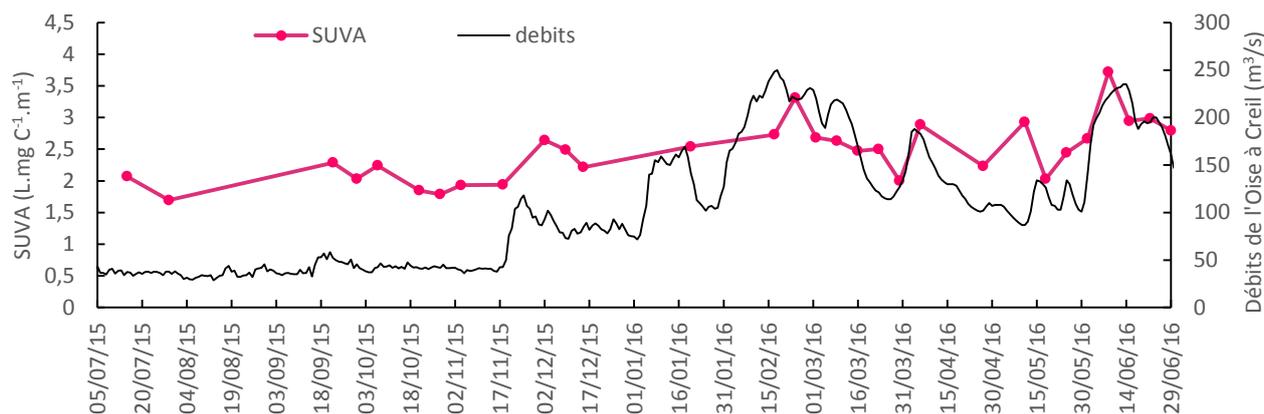


Figure 8 : Évolution du SUVA $_{254\text{ nm}}$ et du débit mesuré en Oise entre juillet 2015 et juin 2016

L'ensemble des valeurs de SUVA $_{254\text{ nm}}$ mesurées en Marne sont inférieures à $3\text{ L mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ($1,10 < \text{SUVA} < 2,6\text{ L mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) indépendamment du débit mesuré, illustrant la présence d'une matière organique non humique, hydrophile et de faible poids moléculaire (figure n°6).

En amont de Paris (Choisy), les valeurs de SUVA sont comprises entre 1,27 et $3,96\text{ L mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Des valeurs d'ordre similaires sont observées en aval de Paris (Conflans-sainte-Honorine) pour des valeurs de SUVA comprises entre 0,81 et $4,26\text{ L mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Du 05/07/15 au 28/05/16, les valeurs de SUVA mesurées sont inférieures à $3\text{ L mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ pour l'amont et l'aval de Paris. Ainsi, pour cette période, la MOD observée est composée d'un mélange de MO hydrophobes et hydrophiles de divers poids moléculaire. Toutefois, lors de l'épisode de crue du 28/05/16 au 29/06/16, les valeurs de SUVA mesurées en Seine (amont et aval de Paris) comportent des valeurs maximales supérieures à $4\text{ L mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ indiquant la présence d'une MOD plus hydrophobe et aromatique, de fort poids moléculaire.

En Oise, les valeurs du SUVA $_{254\text{ nm}}$ couvrent une gamme de valeurs inférieures à $4\text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (1,69 et $3,72\text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$). Ces valeurs témoignent de la présence d'un mélange de différents types de MOD aquatique en comprenant un mélange de MO hydrophobes et hydrophiles de divers poids moléculaire.

3.4 Caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise par spectrofluorimétrie 3D

Un modèle de 10 composantes PARAFAC a été développé pour les 13 sites de prélèvements (n=373) incluant des échantillons issus de la Seine, l'Oise et la Marne couvrant la période de juillet 2015 à juin 2016. Ce modèle de 10 composantes est présenté ci-après dans la figure n°9.

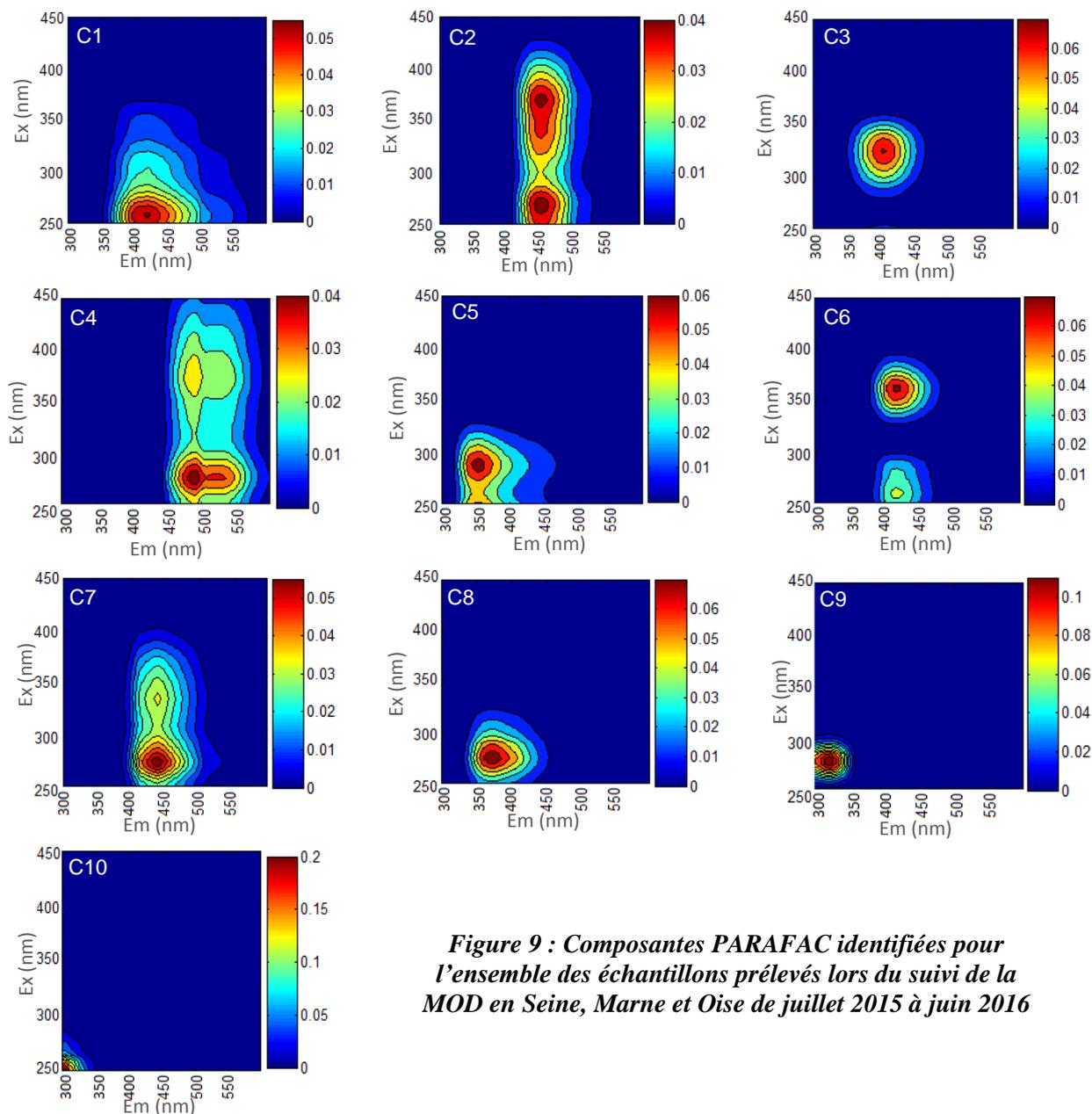


Figure 9 : Composantes PARAFAC identifiées pour l'ensemble des échantillons prélevés lors du suivi de la MOD en Seine, Marne et Oise de juillet 2015 à juin 2016

Après comparaison avec la littérature et la banque de données Open Fluor, les 10 composantes peuvent être classées en trois familles distinctes de composés constitutifs de la matière organique. Les composantes C10, C9, C5 et C8 présentent des emplacements de longueurs d'ondes d'excitation-émissions similaires à ceux des composés fluorescents de type protéinique (bandes γ et δ).

A l'inverse, les composantes C1, C7, C6, C2 et C4 comportent des maximum de fluorescence associés avec la fluorescence des composés de type substances humiques (bandes α et α') de diverses maturités. Enfin la composante C3 est reliée à la fluorescence des composés de types substances humiques issues d'une activité biologique récente (bande β).

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

Certaines des composantes identifiées dans le cadre de cette étude, présentent d'importantes similitudes avec celles précédemment mises en évidence dans l'étude réalisée par Edith Parlanti (Varrault et al., 2013) sur le même bassin. Les composantes C2 (λ_{Ex} 270 (370) nm/ λ_{Em} 452 nm) et C4 (λ_{Ex} 275 (375) nm/ λ_{Em} 490 nm) présentent des localisations d'intensités maximales de fluorescence, communes avec à la composantes n°2 (λ_{Ex} 270 (370) nm/ λ_{Em} 492 nm) également associée à des composés de type substances humiques dans l'étude de 2013. Enfin la composante C7 (λ_{Ex} 275 (335) nm / λ_{Em} 436 nm) associée à la fluorescence de matière organique de type substance humique, est également similaire à la composante n°7 (λ_{Ex} 270 (330) nm / λ_{Em} 438 nm) identifiée en 2013.

On notera également que seules 7 composantes de fluorescences avaient été mises en évidence dans l'étude de 2013 à contre 10 pour cette étude. Cette différence peut être associée à une fréquence d'échantillonnage plus importante dans le cadre de ce suivi et au nombre important d'échantillons utilisés pour réaliser le traitement de déconvolution par PARAFAC (n= 373).

Par la suite, deux approches de traitement des données seront utilisées. La première dite « quantitative », repose sur l'observation des intensités maximales de fluorescence des composantes PARAFAC identifiées en solution. La seconde approche consiste, pour chaque échantillon, en la normalisation des maximums d'intensités de fluorescence par la concentration en COD : il est alors possible d'estimer la « qualité » de la MO présente sans influence de la concentration en COD.

3.5 Suivi des qualités et quantités de MOD fluorescente en Marne

3.5.1 Suivi quantitatif de la MOD fluorescente en Marne

L'évolution des composantes de fluorescente de la MOD mesurées en Marne à Alfortville, de juillet 2015 à juin 2016 est présentée dans la figure 10.

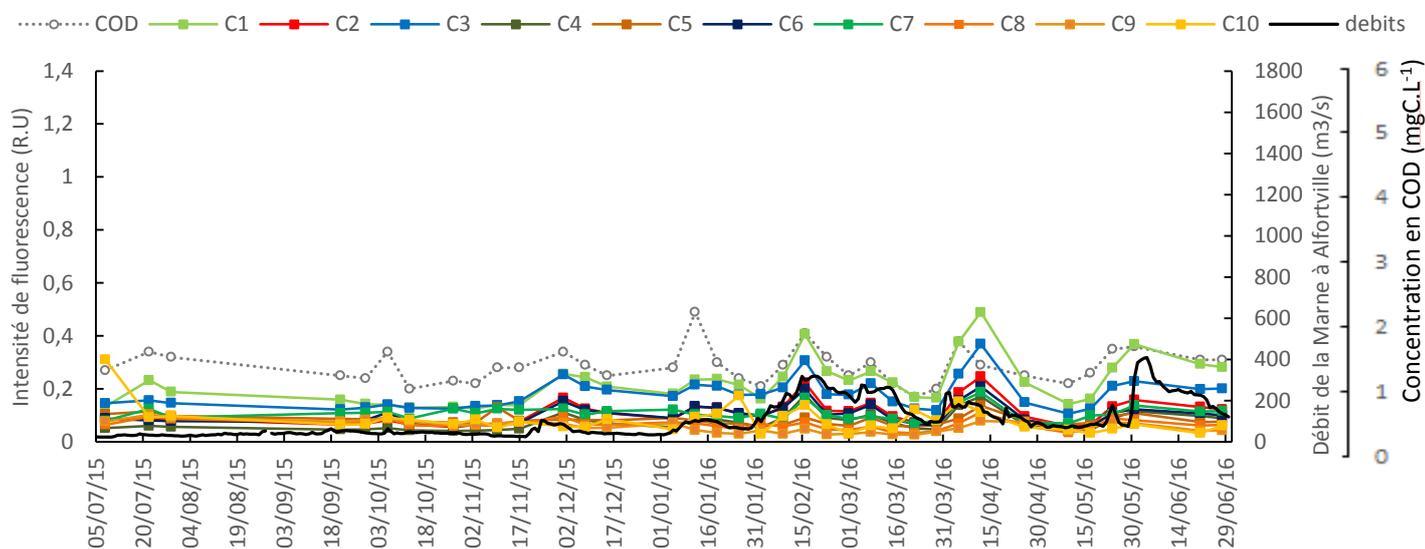


Figure 10 : Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, du débit ainsi que de la concentration en COD en Marne de juillet 2015 à juin 2016

Les intensités maximales de fluorescence mesurées en Marne sont comprises entre 0,14 et 0,49 R.U. Celles-ci présentent des variations associées aux débits mesurés en Marne. Ainsi les plus basses intensités de fluorescence maximales sont observées en période d'étiage (débits moyens 42 m³/s) du 05/07/15 au 17/11/15 avec une moyenne de 0,16 R.U., et les plus importantes intensités de fluorescence, pour des débits > 50 m³/s, en période de crue (17/11/15 - 29/06/16). Ainsi 5 pics d'intensités maximales de fluorescence, relatifs à des augmentations de débits, ont été reportés: 0,25 R.U (01/12/15) ; 0,24 R.U (19/01/16) ; 0,41 R.U (16/02/16) ; 0,48 R.U (12/04/16) et 0,36 R.U (31/05/16).

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

3.5.2 Suivi qualitatif de la MOD fluorescente en Marne

Les évolutions des composantes de fluorescence normalisées au COD et des débits mesurés en Marne à Alfortville, de juillet 2015 à juin 2016 sont présentées dans la figure 11.

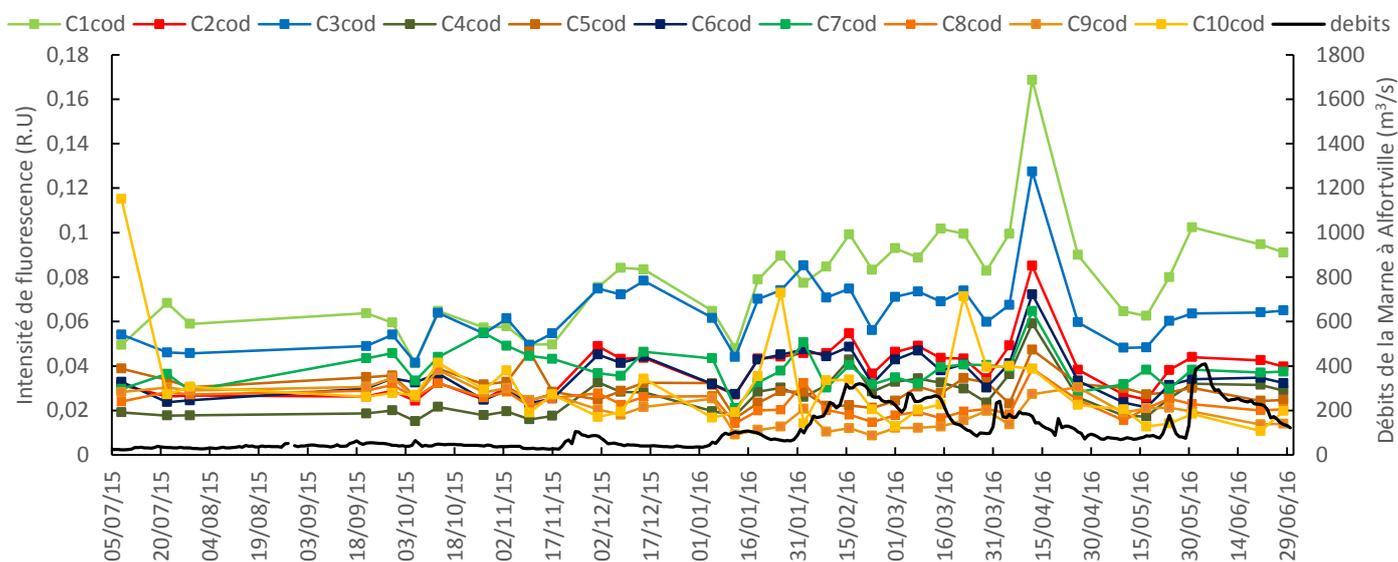


Figure 11: Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC normalisées au COD et des débits en Marne de juillet 2015 à juin 2016

Les composés de type fulvique (C1) et de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C3) présentent les fluorescences les plus importantes observées en Marne sur l'ensemble du suivi.

Toutefois, selon la situation hydrologique, deux autres composantes de types substances humiques de différentes maturités (C7 et C2) sont observées. Il est probable que la composante C2 est associée à une MOD fluorescente de maturité plus importante que celle de la composante C7 de par sa localisation spectrale vers des longueurs d'ondes d'excitation-émission plus élevées.

Du 20/07/15 au 17/11/15, en période d'étiage, la composante C7 constitue la troisième plus importante contribution du spectre de fluorescence. Puis pour le reste du suivi, on observe une alternance entre la composante C2 et C7, avec une dominance de C2 (MOD fluorescente de type humique) pour chaque pic de débits/période de crue significative.

3.6 Suivi des qualités et quantités de MOD fluorescente en Seine entre l'amont-aval de Paris

3.6.1 Suivi quantitatif de la MOD fluorescente en Seine

Les évolutions des intensités de fluorescence des composantes PARAFAC, du débit, ainsi que de la concentration en COD de juillet 2015 à juin 2016 en Seine à Choisy (Amont Paris), sont présentées dans la figure 12. Les résultats obtenus pour le site de Conflans-Sainte-Honorine (Aval Paris) sont regroupés dans la figure 13.

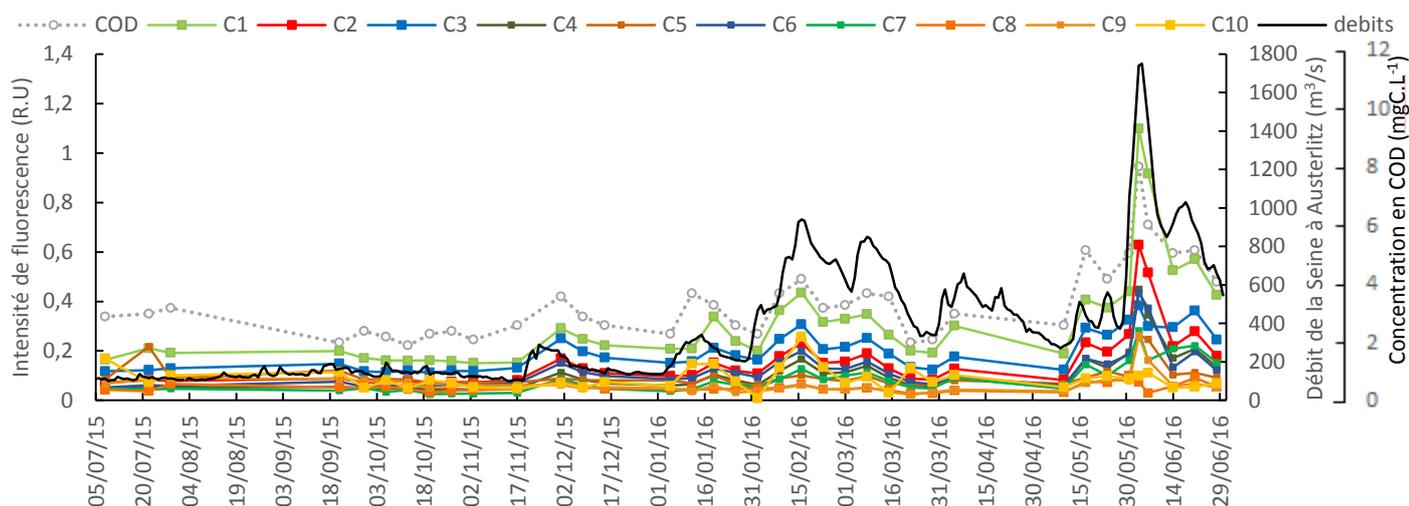


Figure 12 : Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, du débit, ainsi que de la concentration en COD de juillet 2015 à juin 2016 en Seine à Choisy (Amont Paris)

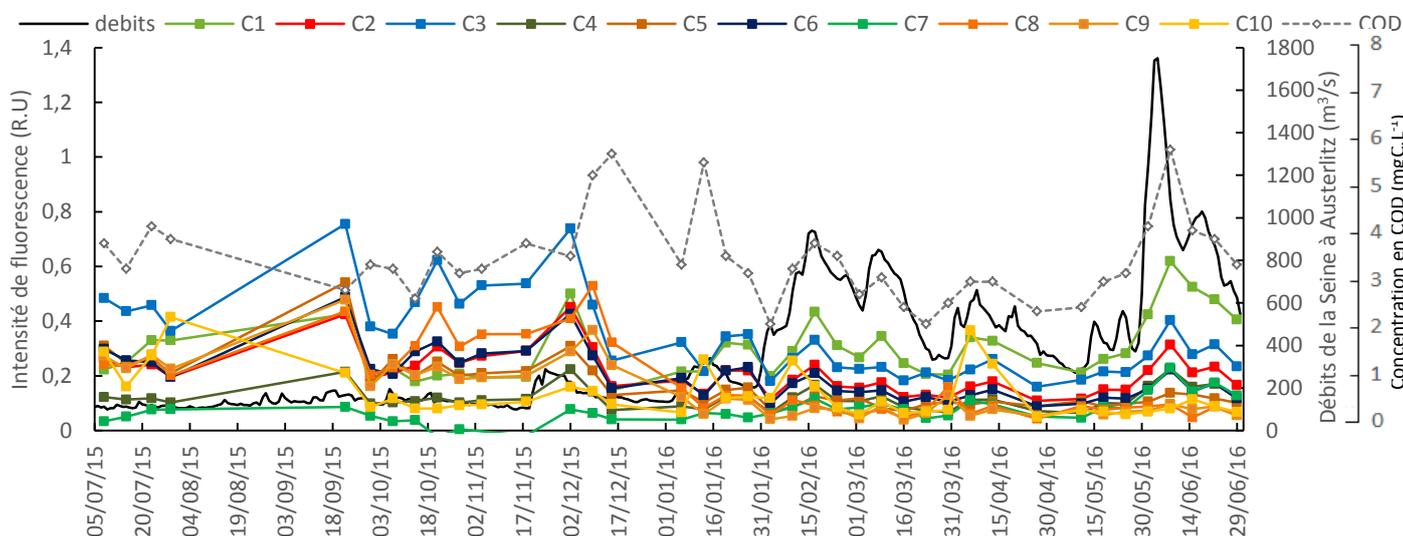


Figure 13 : Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, du débit, ainsi que de la concentration en COD de juillet 2015 à juin 2016 en Seine à Conflans-Sainte-Honorine

Pour l'ensemble du suivi en Seine, des différences de dynamiques d'intensités de fluorescence sont observées. En amont de Paris, les intensités de fluorescences mesurées (moyenne de 0,18 R.U) à Choisy présentent peu de variations pendant l'étiage de 2015 (05/07/15 - 17/11/15) avec des débits inférieurs à 200 m³/s, alors que de plus importantes amplitudes de variations d'intensités (0,15 – 1,09 R.U) sont observées pour des débits supérieurs à 1000 m³/s (17/11/15 - 26/06/16). Ainsi les variations d'intensités de fluorescence semblent suivre les variations de débits en amont de Paris.

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

Pour l'aval de Paris, à Conflans-Sainte-Honorine, pour la période du 05/07/15 au 31/01/16, les intensités maximales de fluorescences mesurées (0,25 - 0,75 R.U) varient indépendamment des débits de la Seine. Enfin, du 31/01/16 jusqu'à la fin du suivi, les variations d'intensités de fluorescences présentent à nouveau une dynamique d'évolution proche de celle des débits mesurés en Seine.

Des écarts importants d'intensités de fluorescence moyenne sont observés en période d'étiage (05/07/15 – 17/11/15) entre l'amont (IF moyenne = 0,15 R.U) et l'aval (IF moyenne = 0,44 R.U). Puis du 31/01/16 au 30/05/16, la différence d'intensités maximales de fluorescence mesurées entre l'amont et l'aval s'estompe pour devenir quasi nulle pour des valeurs d'intensités maximales moyennes de 0,29 R.U.

La spectrofluorimétrie 3D présente ainsi un potentiel d'application important pour suivre les dynamiques spatio-temporelles de quantité de MOD fluorescente en Seine.

3.6.2 Suivi qualitatif de la qualité de MOD fluorescente en Seine

La chronique des évolutions d'intensités de fluorescence des composantes PARAFAC normalisées par la concentration en COD et les débits mesurés en Seine sont illustrés dans la figure 14 pour le site de Choisy et dans la figure 15 pour le site de Conflans-Sainte-Honorine.

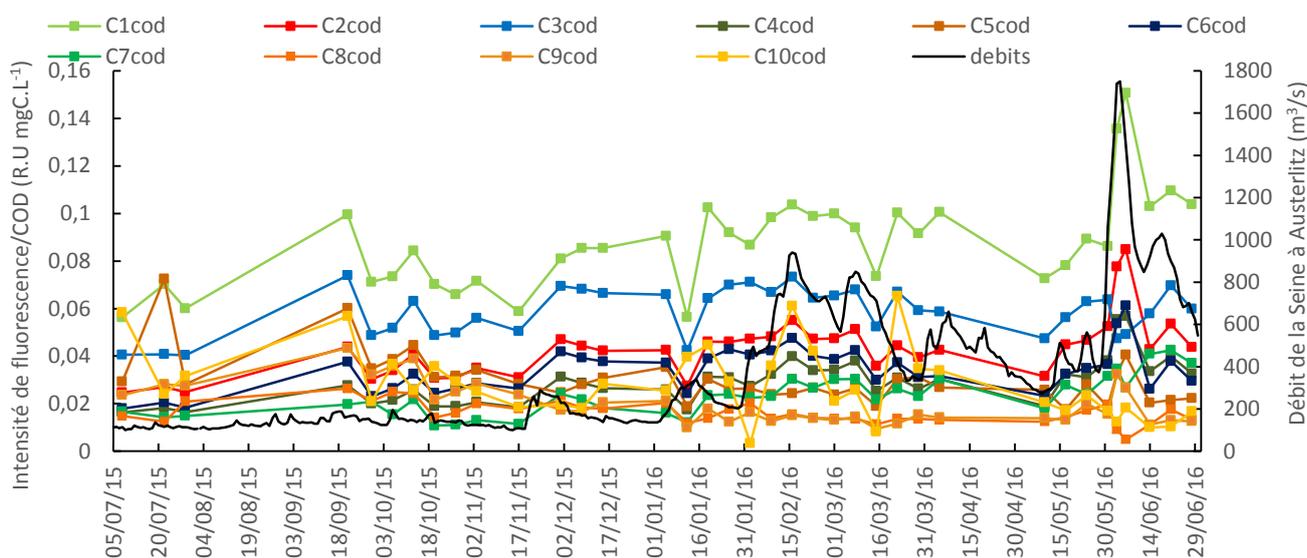


Figure 14 : Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC normalisés au COD et du débit en Seine de juillet 2015 à juin 2016 à Choisy (Amont Paris)

En amont de Paris, à Choisy, la MOD fluorescente est principalement constituée de composantes de type acides fulviques (C1) ainsi que de la MOD de type substances humiques issues d'une production biologique récente (C3) pour l'ensemble du suivi réalisé.

Outre ces deux composantes majoritaires, des changements d'origine de MOD sont observés pour la troisième composante de fluorescence majoritaire du signal. Ainsi, du 05/07/15 au 17/11/15, la signature de fluorescence de la MOD comporte également la fluorescence de composés de type protéiniques (C10, C5 et C9). À l'inverse, du 17/11/15 au 30/06/16, la signature de fluorescence est désormais complétée par la fluorescence d'une MOD de type humique (C2) associée à une importante maturité.

Ces modifications de qualité de MOD concordent avec le changement de régime hydrologique de la Seine, illustrant ainsi des changements de dynamique de MOD propres aux débits mesurés.

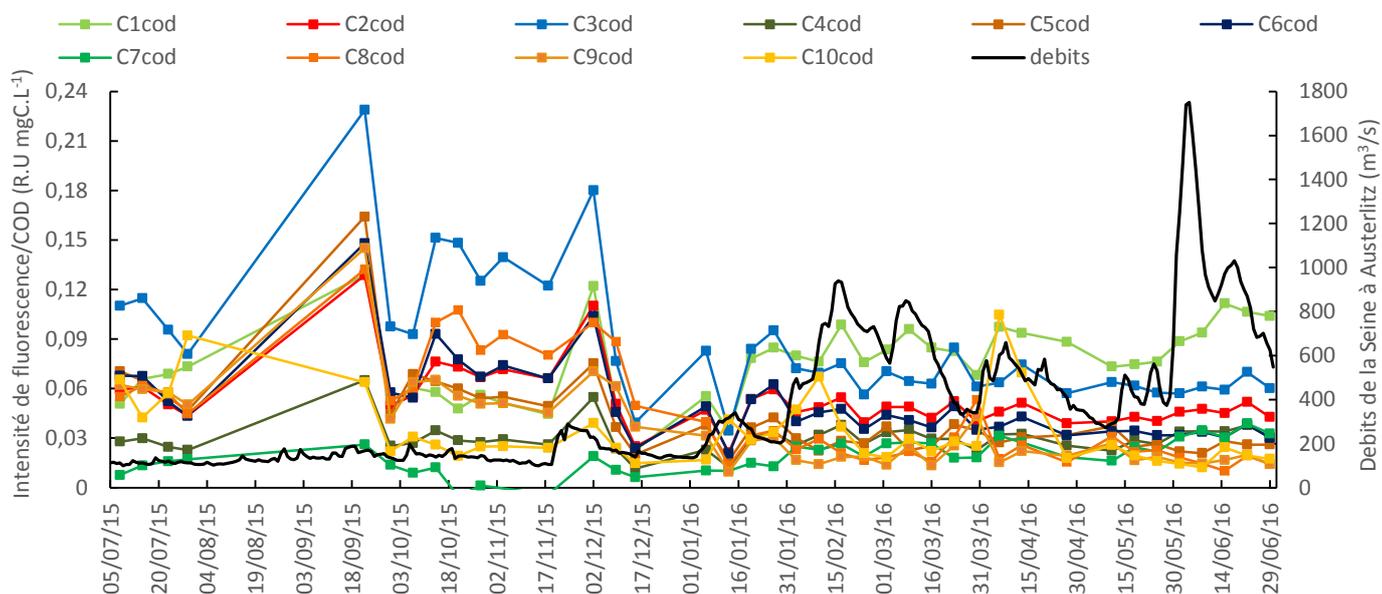


Figure 15 : Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC normalisés au COD et du débit en Seine de juillet 2015 à juin 2016 à Conflans-Sainte-Honorine (Aval Paris)

On observe ainsi en période d'étiage, une MOD fluorescente de type protéinique. Puis lorsque les débits de la Seine dépassent les 300 m³/s, une MOD fluorescente de type substances humiques matures pouvant être associée à l'augmentation des apports issus du ruissellement terrestre.

En aval, pour le site de Conflans-Sainte-Honorine, la qualité de la MOD mesurée en Seine ne présente pas la même dynamique qu'en amont de Paris. Du 05/07/15 au 31/01/16, la MOD fluorescente observée est majoritairement de type substance humiques issues d'une activité biologique récente (C3) alors que la composante C1 de type fulvique domine la signature de fluorescence en Seine pour l'amont parisien.

La deuxième composante majoritaire observée est de type protéinique. C10 (type tyrosine) est détectée en période estivale, tandis que d'autres composantes fluorescentes de la MOD de type protéinique (C5, C9 et C8) remplacent le signal de fluorescence de la composante C10 dans le milieu dès la mi-septembre. Puis, entre le 01/10/15 et le 31/10/16, la composante C8 (type tryptophane) est la deuxième composante la plus importante (toujours derrière C3). Ce phénomène est imputable à l'emplacement du site de prélèvement de Conflans-Sainte-Honorine qui se situe juste en aval de la station d'épuration de Seine Aval (1 500 000 m³/jour) et qui, sur la même période, subissait des travaux de maintenance sur les étapes du traitement de l'azote (nitrification/dénitrification).

En regardant plus précisément les modifications de qualité de la MOD mesurées pour cette période de maintenance, on remarque de subtils changements de qualité également synchrones avec les 3 phases de cette maintenance. La première phase consiste en un arrêt progressif du traitement de l'azote (01/10/15-19/10/15) laissant apparaître une signature de fluorescence de plus en plus protéinique de type tryptophane (C8) dans le milieu récepteur. Ces résultats concordent avec la littérature où ce type de MOD fluorescente est également répertorié comme un traceur efficace d'effluent de stations d'épuration ou d'eaux usées non traitées (Henderson et al., 2008).

Cette qualité de MO reste constante en consonance avec l'arrêt complet du traitement de l'azote du 19/10/15 au 31/12/15. Enfin, vers le 31/01/16, un changement progressif de la MOD fluorescente de type protéinique (tryptophane), vers une MOD fluorescente de type acide fulvique est observé dans le

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

milieu récepteur, correspondant à une reprise progressive du traitement de l'azote à Seine Aval, combinée surtout à une augmentation des débits en Seine.

Après le 31/01/16, et ce jusqu'à la fin du suivi, c'est désormais une MOD fluorescente de qualité similaire à celle mesurée en Seine pour l'amont : une MOD de type acide fulvique (C1) couplée à la présence de composés fluorescents de type substances humiques issues d'activités biologiques récentes (C3) mais également la présente MOD fluorescente de type substances humiques d'importante maturité (C2) avec l'augmentation des débits de la Seine.

3.7 Suivi des qualités et quantités de MOD fluorescente en Oise

3.7.1 Évolution de la quantité de MOD fluorescente en Oise

La figure 16 présente les évolutions des intensités de fluorescence des composantes PARAFAC, la concentration en COD, et les débits mesurés en Oise, de juillet 2015 à juin 2016.

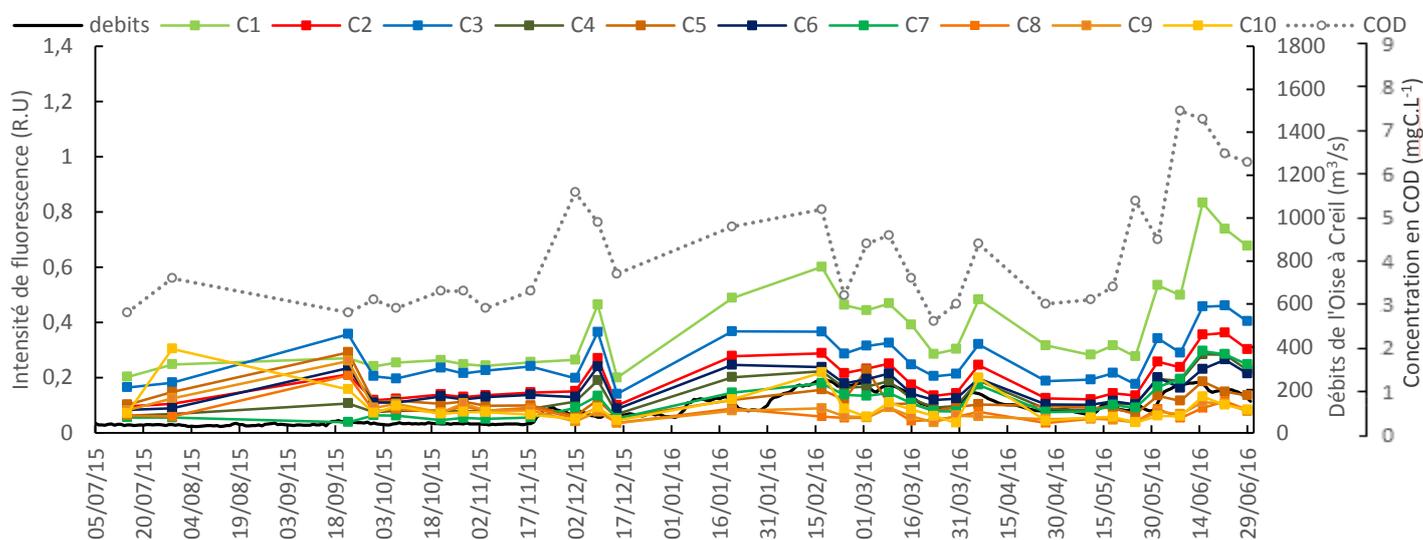


Figure 16 : Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, de la concentration en COD et du débit Oise de juillet 2015 à juin 2016 à Conflans-Sainte-Honorine

Les intensités maximales de fluorescence sont comprises entre 0,19 et 0,83 R.U. en Oise pour l'ensemble du suivi réalisé. Ces intensités semblent suivre les variations de concentration en COD, mais également celles des débits observés en Oise. En effet, les valeurs les plus basses en fluorescence sont observées pour la période d'étiage (05/07/15 - 17/11/15) avec une intensité moyenne maximale de 0,28 R.U. Sur le reste de la période étudiée (17/11/15 - 29/06/16), une augmentation des intensités de fluorescence maximales est observé jusqu'à atteindre une valeur de 0,83 R.U. (15/06/16) en période de crue.

3.7.2 Évolution de la qualité de MOD fluorescente en Oise

La figure 17 illustre les évolutions des intensités de fluorescence des composantes PARAFAC normalisées au COD ainsi que les débits mesurés en Oise, de juillet 2015 à juin 2016.

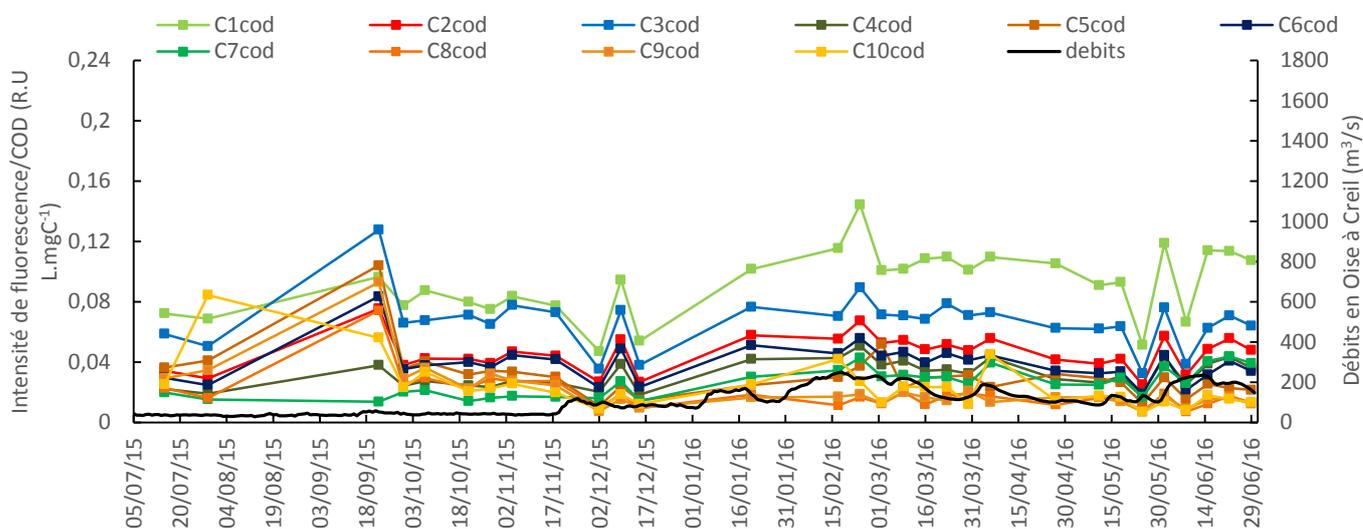


Figure 16 : Évolution de l'intensité de fluorescence des composantes PARAFAC normalisées au COD et du débit en Oise de Juillet 2015 à Juin 2016 à Conflans-Sainte-Honorine

La qualité de MOD observée présente différentes typologies selon la période de prélèvement. Entre le 05/07/15 et le 30/09/15, la signature de fluorescence mesurée en Oise comporte une MOD fluorescente de type substance humique issue d'activité biologique récente (C3) ainsi que de la MOD d'origine protéinique (C10 et C5). Puis du 30/09/15 au 29/06/16, la signature de fluorescence est principalement composée de constituants de type substances humiques. Avec dans l'ordre décroissant de composition : des composants de type acide fulviques (C1), des composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C3) et enfin, de composés de type acides humiques (C2).

3.8 Prédiction de la concentration en COD par spectrofluorimétrie 3D dans les milieux aquatiques

Après avoir identifié la sensibilité de la spectrofluorimétrie 3D afin de définir des variations de qualité et de quantités de MOD fluorescente en Seine, Oise et Marne, des corrélations entre les concentrations en COD mesurées et des indicateurs issus des spectres de fluorescence 3D ainsi que l'absorbance à 254 nm, ont été étudiées pour un total de 369 échantillons pour l'ensemble des 13 sites. Ces résultats sont présentés ci-après.

La relation entre l'absorbance à 254 nm et la concentration en COD présente un coefficient de corrélation significatif avec un $r^2=0,785$; $p<0,0001$ (figure n°17).

De nombreuses composantes de fluorescence, notamment celles associées aux composés de types substances humiques de différentes maturités (C4 $r^2=0,719$; C2 $r^2=0,656$; C1 $r^2=0,650$; $p<0,0001$) sont reliées à la concentration en COD. De plus faibles corrélations sont observées pour les composantes de fluorescence de type substance humiques moyennement matures (C3 $r^2=0,460$; C6 $r^2=0,430$; C7 $r^2=0,385$; $p<0,001$). Enfin pour l'ensemble des composantes PARAFAC de nature protéinique (C8 $r^2=0,106$; C5 $r^2=0,095$; C9 $r^2=0,073$ et C10 $r^2=0,023$; $p<0,01$) aucune corrélation n'est reportée avec le COD sur l'ensemble du suivi en Seine, Marne et Oise.

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

La figure n°18 illustre la relation entre la composante C4, associée une MOD fluorescente mature et la concentration en COD en Marne, Seine et Oise mesurés de Juillet 2015 à Juin 2016.

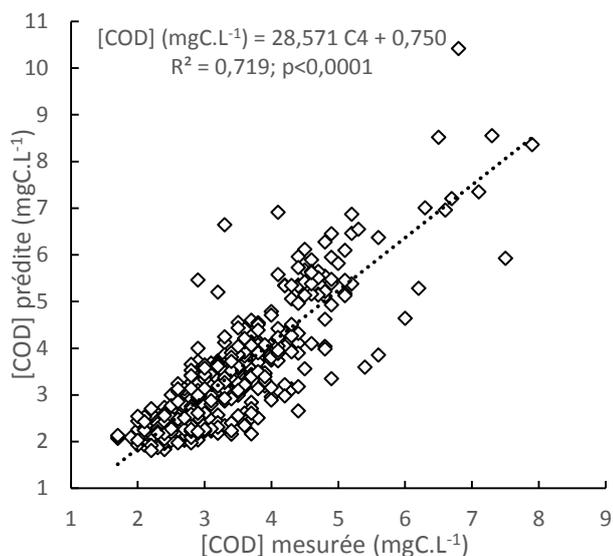


Figure 17 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire simple faisant intervenir l’Absorbance à 254 nm et les valeurs de COD observées

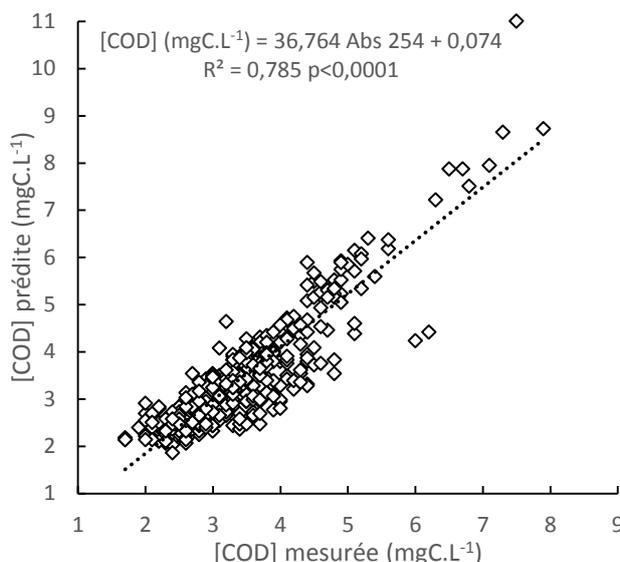


Figure 18 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire simple faisant intervenir la spectrofluorimétrie 3D et les valeurs de COD observées

Après constitution de modèles de régression linéaire simple afin de prédire la concentration en COD en Seine, Marne et Oise, un modèle de régression linéaire multiple a été développé. Celui-ci fait notamment intervenir des indices de fluorescence tels que les composantes de types protéiniques C8 (type Tryptophane) et C10 (type Tyrosine) en plus des mesures d’absorbance à 254 nm. La relation obtenue est la suivante : $[COD] \text{ (mgC.L}^{-1}\text{)} = 1,140 + 1,182 \text{ C10} + 3,623 \text{ C8} + 24,930 \text{ Abs254}$ ($r^2=0,849$; $p<0,0001$). Cette relation est illustrée dans la figure n°19.

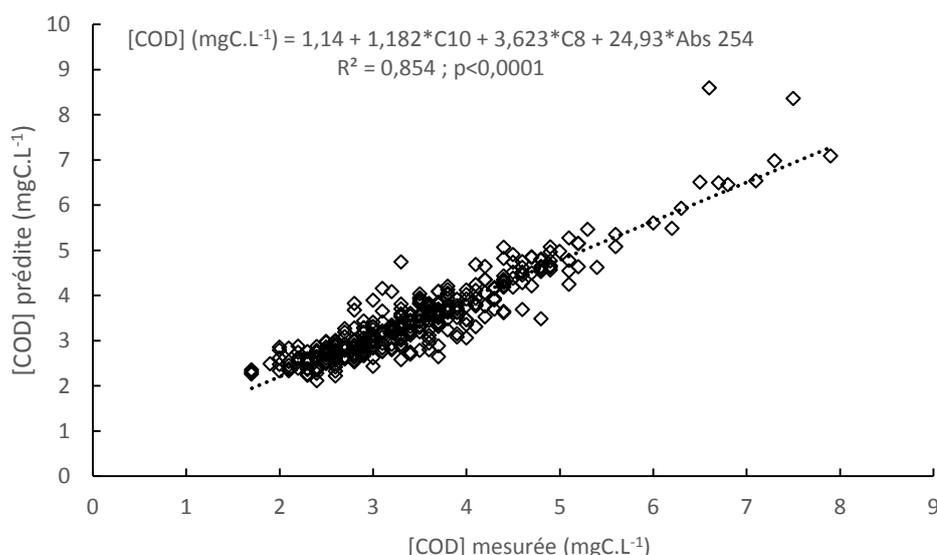


Figure 19 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire multiple et les valeurs de COD observées en Seine, Marne et Oise

Apports de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser les quantités et qualités de matière organique dissoutes en Seine

Ainsi, l'ajout de composantes de fluorescence dans l'équation de prédiction du COD par l'absorbance à 254 nm, permet de sensiblement améliorer la prédiction du COD présent en Seine, Marne et Oise. Cette relation permettra également de couvrir un plus large spectre de type de MOD constitutif du COD *in situ*. En effet, l'absorbance à 254 nm est plutôt corrélée à la présence de MOD aromatique tandis que les composantes C8 et C10 sont dues à des substances de type protéinique, indicatrices d'une MOD fraîche et moins aromatique.

4 Conclusions

Une caractérisation fine de la qualité de MOD fluorescente en Marne, Seine et Oise a été réalisée en utilisant un algorithme de déconvolution spectrale (PARAFAC). Dix composantes de fluorescences, classées en trois familles distinctes de composés type fluorescence constitutifs de la matière organique ont été identifiées : les composantes C10, C9, C5 et C8, associées à des composés de type protéinique (bandes γ et δ), les composantes C1, C7, C6, C2 et C4, reliées à fluorescence de composés de type substances humiques (bandes α et α') de diverses maturités, et enfin la composante C3, caractéristique de composés types substances humiques issues d'une activité biologique récente (bande β).

Des évolutions de qualités et de quantités de MOD fluorescente ont été observées en fonction des débits mesurés en Seine, Marne et Oise. Ainsi en période de crue, un MOD fluorescent de type substance humique remplacera progressivement la MOD fluorescente de type protéinique souvent présente en période d'étiage. L'interprétation des données obtenues sera approfondie dans le prochain rapport.

En outre des variations temporelles, des variations de qualités et quantités de MOD en Seine entre l'amont et l'aval de Paris ont rapportées. On notera, par exemple, la sensibilité de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser un apport de MOD d'origine anthropique survenu en aval de Paris, tels que les impacts de la maintenance de la station d'épuration Seine Aval sur le milieu récepteur. La signature de fluorescence observée dans le milieu récepteur présentait une majorité de composés de types protéiniques (C8) spécifique de cette activité anthropique. Ainsi des signatures de fluorescence bien spécifiques peuvent être identifiées selon la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur.

L'utilisation de la spectrofluorimétrie 3D comme outil de prédiction de la concentration en COD a aussi été démontrée avec l'obtention de résultats similaires à ceux observés pour l'absorbance à 254 nm. Toutefois, une amélioration significative du pouvoir de prédiction de la concentration en COD par l'absorbance a aussi été obtenue grâce à un modèle de régressions linéaires multiples combinant des composantes de fluorescence de type protéinique (C8 et C10) avec l'absorbance à 254 nm.

Ces résultats illustrent ainsi le fort potentiel d'application de la spectrofluorimétrie 3D dans les eaux naturelles en termes de caractérisation rapide de la MOD fluorescente et de prédiction de la concentration en COD dans des milieux naturels sous influence anthropique.

De telles observations ouvrent également de nombreux autres champs d'applications. Cet outil permet notamment d'apporter des informations complémentaires sur la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur. Cette technique permettrait donc d'apporter aux gestionnaires de stations de potabilisation, une connaissance fine et rapide de la qualité et quantité de MOD présente dans les eaux prélèvements et permettre alors une gestion plus efficace des ouvrages de potabilisation des eaux.

5 Références

- Coble (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, 325-346.
- Henderson, Baker, Murphy, Hambly, Stuetz and Khan (2009). Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research*, 43, 863–881.
- Lakowicz (1999). Principles of fluorescence spectroscopy. *Kluwer Academic and Plenum Publishers*, New York, Etats-Unis, 698 p.
- Lawaetz and Stedmon (2009). Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak from water. *Applied spectroscopy*, 63, 936–940.
- Murphy, Stedmon, Graeber and Bro (2013). Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques: PARAFAC. *Analytical Methods*, 5, 6557.
- Parlanti, Worz, Geoffroy and Lamotte (2000). Dissolved Organic matter Fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry*, 31, 1765-1781.
- Swietlik and Sikorska (2006). Characterization of natural organic matter fractions by high pressure size-exclusion chromatography, specific UV absorbance and total luminescence spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15, 145.
- Varrault, Nguyen, Bonnot, Soares-Pereira, Guo, Parot, Parlanti², Benedetti, Garnier, Derenne, Gelabert, Bressy, Boudahmane, Mercier, Martinez, Cordier, Cordier, Anquetil, Tharaud and Saad (2013). Caractérisation de la variabilité spatio-temporelle des qualités et des quantités de matière organique dans l'Oise, la Seine et la Marne. Rapport 25 p.
- Watras, Hanson, Stacy, Morrison, Mather, Hu and Milewski (2011). A temperature compensation method for CDOM fluorescence sensors in freshwater: CDOM temperature compensation. *Limnology and Oceanography: Methods*, 9, 296–301.