



HAL
open science

Potentiel d'utilisation de la spectrofluorimétrie 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute: de la station d'épuration au milieu récepteur

Angélique Goffin

► **To cite this version:**

Angélique Goffin. Potentiel d'utilisation de la spectrofluorimétrie 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute: de la station d'épuration au milieu récepteur. Ingénierie de l'environnement. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT: 2017PESC1218 . tel-01743810

HAL Id: tel-01743810

<https://pastel.hal.science/tel-01743810v1>

Submitted on 26 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DOCTORALE : Sciences Ingénierie et Environnement

THÈSE DE DOCTORAT

Présentée pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité : *Sciences et Techniques de l'Environnement*

Potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence
3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique
dissoute : de la station d'épuration au milieu récepteur

Par **Angélique GOFFIN**

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains, UMR MA 102

Thèse dirigée par Gilles VARRAULT

Soutenue le 29 Novembre 2017, à Créteil

Membres du jury :

Edith PARLANTI	Chargée de recherche, Université de Bordeaux	Rapporteur
Jean-Philippe STEYER	Directeur de recherche, LBE, INRA	Rapporteur
Marie-Nöelle PONS	Directrice de recherche, LRGP, CNRS	Examineur
Vincent ROCHER	Docteur, Chef service R&D, SIAAP	Examineur
Gilles VARRAULT	Professeur, Université Paris-Est	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au LEESU (Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains), un laboratoire commun à l'Université Paris-Est, l'École des Ponts ParisTech et AgroParisTech. J'aimerais tout d'abord remercier les directeurs successifs de ce laboratoire Monsieur Bruno Tassin et Monsieur Régis Moilleron pour m'avoir accueillie et offert un cadre de travail optimal.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, le professeur Gilles Varrault pour la confiance qu'il m'a accordée afin de mener ce travail. Depuis ma licence, travailler à tes côtés a été une grande source d'inspiration et à grandement contribué à la scientifique que je suis devenue aujourd'hui. Je te remercie pour m'avoir guidé avec détermination à travers les méandres de cette aventure qu'est la thèse. Mais aussi pour tes suggestions, réflexions, idées et visualisations qui ont contribué à enrichir ce travail. Enfin, je te remercie pour tous ces incroyables moments d'échanges philosophiques, ou nous avons à de nombreuses reprises revisité les mystères de l'univers. Pour toutes ces raisons je te suis reconnaissante, merci Varrault-sensei !

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury. A Madame Edith Parlanti et Monsieur Jean-Philippe Steyer, qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir y participer en tant que rapporteurs. Mais également à Madame Marie-Noëlle Pons et Monsieur Vincent Rocher qui ont accepté d'être examinateurs de ce manuscrit.

Je remercie l'ensemble des partenaires opérationnels et financiers des programmes MOCOPEE et Piren-Seine. Je remercie également l'école doctorale SIE et son personnel pour m'avoir permis de valoriser mes travaux en conférence internationale.

Je citerais maintenant un philosophe moderne anonyme: « If you want to go far, go together ». Ce leitmotiv est d'autant plus vrai, que ces travaux n'auraient pu voir le jour sans l'ensemble des collaborateurs investis dans ces travaux.

Je remercie spécialement le SIAAP, avec Vincent Rocher & Sabrina Guérin qui ont toujours œuvré afin que les expérimentations de cette thèse se déroulent dans des conditions optimales et sans que les travaux de cette thèse n'auraient jamais vu le jour. La MeSeine team, avec Elise Alibert et Erwan Garcia, qui ont géré les suivis milieux récepteurs et qui m'ont permis d'accéder aux banques de données du réseau MeSeine. L'équipe des préleveurs du SIAAP pour leur formidable travail d'échantillonnage hebdomadaire sur l'ensemble de l'agglomération parisienne par tout temps, mais aussi le laboratoire d'analyse de la DIE de Colombes pour avoir réalisé les mesures de paramètres globaux. Enfin, je remercie l'ensemble des personnels du SIAAP qui m'ont toujours fait bon accueil lors de mes escapades du mercredi (Jean, Sam, Sébastien, Perrine,...).

Je remercie aussi Nicola Flipo et Fulvia Baratelli du centre de Géosciences Mines ParisTech, pour la modélisation et décomposition des débits réalisés avec le logiciel CaWaQS.

Je voudrais également remercier l'ensemble de la cellule technique du LEESU pour leur investissement dans ce travail. En particulier Lila Boudhamane pour les développements analytiques de la fluo 3D avant mon arrivée, Mohammed Saad pour les analyses de COD et Emilie Caupos pour sa gestion du laboratoire.

Une partie non négligeable des expérimentations de ce manuscrit n'aurait pu voir le jour sans la contribution de Yanis, Chaïma, Jialu, Ismael et Zolaïka, qui ont réalisé avec enthousiasme et détermination leur stage de fin d'études à mes côtés. Encore merci à vous, je vous souhaite le meilleur dans la suite de votre parcours.

Les années que j'ai passées au LEESU ont été très enrichissantes grâce à l'ensemble des personnes qui le constituent. Un grand merci aux professeurs, chercheurs et doctorants qui m'ont permis d'en apprendre beaucoup sur le monde de la recherche. Je remercie aussi Annick pour sa gentillesse. Je n'oublierais pas les bons moments passés lors des repas du midi au palais, avec Adèle, Julien, Emilie, Françoise, Gilles, Johnny, Bruno et Régis au cours desquels nous avons de nombreuses fois disserté avec vivacité et humour d'un large spectre de sujets. J'ai eu beaucoup de plaisir grâce à tous ces bons moments passés avec vous. Enfin, je remercie aussi le professeur Michel Troupel pour avoir été dans les premiers à me faire découvrir la recherche.

Merci à l'ensemble de mes compagnons de route doctorants (avoir été votre représentante a été pour moi un plaisir) et post-doctorants. Merci Damien pour nos tea time, Mohamed pour ton sourire, Kelsey pour ton enthousiasme, Soline pour ton humour, France pour nos discussions enflammées sur le chocolat...je manque de place pour tous vous remercier, mais sachez que vous avez été d'un grand soutien !

Un merci spécial à l'ensemble de la Dr. Dream team pour leur soutien et nos fous rires quotidiens : Racha pour ton énergie, Romain pour tes blagues, Caroline pour ta clairvoyance et pour être sœur de MOD, Sifax pour être luffy + The Jocker, Adélaïde pour ton soutien international et pour être la reine du R et Rachid pour nos jokes de l'impossible ☺ et les pastry times.

Enfin, je remercie toute ma famille pour m'avoir soutenue lors de ce voyage. Merci à mes parents pour leur amour et à ma petite sœur Fleurine (que la science continue de guider tes pas et à enchanter ton quotidien).

Merci beaucoup à tous !

Angélique :D

Résumé

Les travaux effectués au cours de ce doctorat, en collaboration étroite avec la Direction Innovation Environnement (DIE) du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), s'inscrivent dans le cadre du programme de recherche MOCOPEE (Modélisation, Contrôle et Optimisation des Procédés d'Épuration des Eaux) et s'intéressent aux potentielles applications de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser les quantités et qualités de la matière organique dissoute (MOD) dans les eaux de station d'épuration des eaux usées (STEU) et dans les eaux du milieu récepteur.

La première partie de ce manuscrit est dédiée aux applications de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD des eaux de STEU. Une méthodologie de traitement des spectres de fluorescence, reposant sur l'utilisation d'un algorithme de décomposition nommé PARAFAC, a été appliquée pour les eaux usées de la STEU *Seine Centre* et a permis d'identifier six composantes. L'hydrophobicité et la biodégradabilité des fluorophores associés à ces composantes ont été caractérisées. Des relations entre des paramètres dérivés de la spectrométrie de fluorescence et les valeurs de demandes biochimique en Oxygène (DBO₅) soluble ainsi qu'avec les valeurs de demande chimique en oxygène (DCO) soluble ont été mises en évidence pour les eaux usées d'entrée de 6 STEU (n = 83) de la région parisienne (SIAAP). Ces modèles de prédiction pourront être utilisés pour optimiser la gestion des filières de traitements épuratoires des eaux usées (ex : ajouts de réactifs). Enfin, les fluorophores identifiés ont été utilisés pour suivre l'évolution de la MOD le long des filières épuratoires des STEU de *Seine Centre* et *Seine Grésillons*.

La seconde partie traite du potentiel d'application de cette méthodologie dans les eaux du milieu récepteur. Grâce au réseau de suivi MeSeine (Mesure en Seine), 373 prélèvements ont été réalisés par le SIAAP, lors d'un suivi hebdomadaire de juillet 2015 à juin 2016, dans le bassin versant de la Seine. Ce suivi intègre 12 points de prélèvements de l'amont vers l'aval de Paris et deux des principaux affluents de la Seine (Marne et Oise). De ce suivi, un modèle PARAFAC de 10 composantes a été mis en évidence. Des variations spatio-temporelles de la qualité de la MOD ont été observées entre les différents cours d'eau étudiés. L'impact de la pression urbaine (rejets de STEU) sur la qualité de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne a également pu être observé. Ainsi, une caractérisation physico-chimique rapide de la MOD peut être effectuée par spectrométrie de fluorescence 3D. La mise en place de ce type de suivi *in situ* apportera des informations rapides sur les qualité et quantité de la MOD des milieux aquatiques naturels pour les gestionnaires de stations de potabilisations qui pourront ainsi anticiper la formation de sous-produits de désinfections. Les gestionnaires des milieux aquatiques pourront également anticiper la survenue d'épisodes de pollution des eaux de surface. Enfin, un modèle de prédiction de la concentration en carbone organique dissoute par spectrométrie de fluorescence 3D combiné à la spectrométrie d'absorbance a été mis en évidence.

Les conclusions mises en évidence par ce travail contribueront à une meilleure compréhension de la MOD fluorescente des eaux usées de STEU (optimisation des filières de traitement biologique) et des milieux aquatiques. Ainsi, ce type de travail ne se limite pas à la communauté scientifique, mais s'étend aux gestionnaires et opérationnels du domaine de l'eau.

Mots clefs : matière organique dissoute, station d'épuration des eaux usées, PARAFAC, spectrométrie de fluorescence 3D, milieu récepteur.

Abstract

The work carried out during this PhD, in close collaboration with the Direction Innovation Environnement Department (DIE) of the Interdepartmental Syndicate for the Sanitation of the Paris Metropolitan Area (SIAAP), is part of the research program MOCOPEE (Research Modeling, Control and Optimization of Water Treatment Processes) and are interested in the potential applications of 3D spectrofluorimetry to characterize dissolved organic matter (DOM) quantity and quality in wastewater treatment plant (WWTP) and in the receiving environment.

The first part of this manuscript is devoted to the potential applications of 3D fluorescence spectroscopy to characterize wastewater DOM quality and quantity. A methodology for the treatment of 3D fluorescence spectra based on the use of a deconvolution algorithm named PARAFAC has been applied to wastewater from the *Seine Centre* WWTP. Specific MOD fluorophores were observed, allowing a finer approach to the fluorescence characteristics of MOD. Resin fractionation and a biodegradability study yielded new information on raw sewage DOM fluorophores. Relationships between DOM fluorescence indicators and soluble Biological Oxygen Demand (BOD₅) measurements as well as soluble Chemical Oxygen Demand (COD) measurements have been demonstrated in raw sewage from 6 Parisian WWTP (SIAAP). Prediction models of soluble BOD₅ and soluble COD by 3D spectrofluorimetry can be used to anticipate variations of raw sewage quality and quantity, and to optimize biological treatment processes (eg reagent additions). Finally, DOM fluorescence was analyzed along *Seine Centre* and *Seine Grésillons* WWTPs.

The second part deals with applications potential of 3D fluorescence spectroscopy in natural middles. Thanks to the MeSeine monitoring network (Mesure en Seine), a total of 373 samples were taken during a weekly monitoring from July 2015 to June 2016 in the Seine catchment area and include 12 sampling points from upstream to downstream of Paris and two of its main tributaries (Marne river and Oise river). From this monitoring, a PARAFAC model with 10 components was highlighted. Variations in DOM quality were observed between the different streams studied. The impact of urban pressure on DOM quality was also observed by fluorescence, between the upstream and downstream of the Parisian agglomeration. We have also been able to monitor WWTP effluent impacts on the Seine during a maintenance operation for its treatment processes. Variations in the quality of MOD between low and high water periods were also observed. Thus, 3D spectrofluorimetry help to provide a rapid physicochemical characterization of DOM and its sources in urban aquatic environments. Theses information will help drinking water plants managers to rapidly know DOM quality to anticipate formation of disinfections by-products. Managers of aquatic environments will also be able to anticipate occurrence of surface water pollution episodes.

Finally, 3D fluorescence spectroscopy and absorbance spectroscopy were combined to develop a dissolved organic carbon concentration prediction model. The findings highlighted by this work will contribute, on their scale, to a better understanding of DOM fluorescence in raw sewage water (optimization of biological treatment channels) and in aquatic environments. In this sense, the usefulness of this type of work is not limited to the scientific community, but extends to managers and the operational fields.

Keywords: Dissolved organic matter, Wastewater treatment plant, PARAFAC, 3D spectrofluorimetry, receiving waters

Remerciements	3
Résumé.....	5
Liste des publications et communications.....	13
Liste des abréviations	15
Liste des Figures.....	17
Liste des Tableaux.....	25
Introduction générale.....	27
Généralités et méthodes de caractérisation de la matière organique.....	30
1. La matière organique.....	30
1.1. Origine de la matière organique	30
1.2. Composition de la matière organique dissoute.....	31
1.2.1. Substances humiques	31
1.2.2. Substances non-humiques	32
2. Caractérisation de la matière organique dissoute	33
2.1. Techniques d'isolations de la MOD.....	33
2.1.1. Fractionnement selon la polarité.....	33
2.1.2. Fractionnement selon la taille.....	33
2.2. Techniques de caractérisation de la MOD	34
2.3. Caractérisation de la MOD par spectrométrie de fluorescence.....	35
2.3.1. Le phénomène de fluorescence	35
2.3.2. Intensité de fluorescence	37
2.3.3. Rendement quantique.....	37
2.3.4. Diffusions de Raman, Rayleigh et Tyndall.....	38
2.3.5. Propriétés de la matière organique fluorescente.....	39
2.3.5.1. Fluorophores d'intérêts de la MOD	39
2.3.5.1.1. Fluorescence des composés de type substances humiques	40
2.3.5.1.2. Fluorescence des composés de type protéique	41
2.3.5.2. Facteurs influençant le signal de fluorescence de la matière organique	41
2.3.5.2.1. Effet du pH.....	42
2.3.5.2.2. Structure et poids moléculaire	42
2.3.5.2.3. Phénomène d'extinction de fluorescence ou « quenching »	43
2.4. Méthodes d'interprétation des spectres de fluorescence	43
Conclusion.....	46
Introduction	49
Chapitre I : Synthèse bibliographique.....	50
1. Généralités sur les eaux usées	50
1.1. Fluorescence des eaux usées domestiques	52

1.2.	Fluorescence des eaux industrielles.....	57
1.3.	Fluorescence des eaux pluviales/ruissellements.....	59
2.	Evolution de la signature de fluorescence de la MOD au long des filières épuratoires de STEU	61
2.1.	Fluorescence de la MOD au cours du traitement primaire	61
2.2.	Fluorescence de la MOD dans les eaux usées au cours des traitements biologiques....	62
2.2.1.	Caractérisation par spectrométrie de fluorescence des produits microbiens au long du traitement biologique des eaux usées.....	62
2.2.2.	Utilisation de la spectrométrie de fluorescence pour suivre les performances d'abatte­ments du traitement biologique	64
3.	Caractérisation biologique et physico-chimique des eaux brutes de STEU.....	66
3.1.	Fractionnement biologique de la MOD des eaux de STEU.....	66
3.1.1.	Description des méthodes de fractionnement biologiques existantes	67
3.1.2.	Caractérisation de la MOD des eaux brutes par fractionnement biologique couplé à la spectrométrie de fluorescence.....	69
3.2.	Fractionnement de la MOD des eaux de STEU selon son hydrophobicité	70
4.	Prédiction de paramètres globaux par spectrométrie de fluorescence 3D dans les eaux brutes de STEU.....	72
4.1.	Prédiction du potentiel de biodégradabilité de la MOD	72
4.2.	Prédiction de la demande chimique en oxygène	73
4.3.	Prédiction de la concentration en Ammonium	74
5.	Conclusions bibliographiques.....	75
Chapitre II : Caractérisation de la MOD des eaux usées en entrée de STEU par spectrométrie de fluorescence 3D		76
1.	Matériels et méthodes	77
1.1.	Caractérisation de la variabilité temporelle des eaux usées en entrée de la STEU <i>Seine Centre</i> 77	
1.1.1.	Prélèvements	77
1.1.2.	Caractérisation physico-chimique.....	78
1.1.2.1.	Paramètres globaux.....	78
1.1.2.2.	Mesures optiques	79
1.1.2.2.1.	Absorbance UV-VIS	79
1.1.2.2.2.	Spectrométrie de fluorescence 3D	79
1.1.2.2.3.	Traitement des données de fluorescence	80
1.1.2.2.3.1.	Prétraitement des données de fluorescence	80
1.1.2.2.3.2.	Fluorophores et indices de fluorescence.....	80
1.1.2.2.3.3.	Parallel factor Analysis (PARAFAC).....	81
1.2.	Fractionnement de la matière organique dissoute selon l'hydrophobicité	82
1.2.1.	Prélèvements et préparation des échantillons de référence.....	83

1.2.2.	Protocole de fractionnement selon l'hydrophobicité	84
1.2.2.1.	Les résines utilisées	84
1.2.2.2.	Le conditionnement des résines et le lavage.....	84
1.2.2.3.	Le fractionnement de la MOD	85
1.2.3.	Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D	86
1.3.	Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique dissoute	86
1.3.1.	Prélèvements	87
1.3.2.	Dégradation de la MOD par Oxitop®	87
1.3.3.	Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D	88
2.	Résultats et discussions	89
2.1.	Etude de la fluorescence de la MOD des eaux usées en entrée de la STEU <i>Seine Centre</i> ..	89
2.1.1.	Modèle PARAFAC.....	89
2.1.1.1.	Construction du modèle PARAFAC dans les eaux brutes de la STEU <i>Seine Centre</i> 89	
2.1.1.2.	Composantes PARAFAC	91
2.1.1.3.	Transposition du modèle PARAFAC vers une approche peak picking	94
2.1.2.	Variations temporelles de la MOD dans les eaux brutes de la STEU <i>Seine Centre</i>	96
2.1.2.1.	Variations temporelles des paramètres physico-chimiques des eaux brutes de la STEU <i>Seine Centre</i>	96
2.1.2.2.	Variations horaires de l'Absorbance UV à 254 nm et du SUVA ₂₅₄ dans les eaux usées d'entrée de la STEU « Seine Centre »	100
2.1.2.3.	Variabilité temporelle de l'intensité de fluorescence dans les eaux brutes de la STEU <i>Seine Centre</i>	101
2.2.	Fractionnement selon l'hydrophobicité de la matière organique combiné à la spectrométrie de fluorescence 3D	106
2.2.1.	Caractéristiques initiales des échantillons.....	106
2.2.2.	Distribution du carbone organique dissous par fraction selon l'hydrophobicité.....	107
2.2.3.	Spectres de fluorescence des échantillons avant fractionnement	108
2.2.4.	Distribution de la fluorescence des composés de types substances humiques entre les différentes fractions.....	111
2.3.	Étude de la biodégradabilité de la MOD fluorescente des eaux usées en entrée de la STEU <i>Seine Centre</i> par méthode de mesure de la DBO ultime.....	115
2.3.1.	Évolution de la concentration en COD et des mesures d'Abs ₂₅₄ et SUVA ₂₅₄	115
2.3.2.	Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D	116
2.3.2.1.	Spectres de fluorescences 3D de la MOD des eaux brutes aux jours 0 et 15 d'incubation	116
2.3.2.2.	Evolution de la fluorescence de la MOD des eaux brutes entre les jours 0 et 15 d'incubation	117
3.	Conclusion.....	120

Chapitre III - Prédiction de paramètres globaux (DBO₅/DCO/NH₄⁺) par Spectrométrie de fluorescence 3D dans les eaux usées en entrée de STEU	122
1. Matériels et méthodes	123
1.1. Prélèvements	123
1.1. Paramètres globaux	123
1.2. Mesures optiques	123
1.3. Traitements statistiques	123
1.4. Constructions des modèles de prédiction de paramètres globaux dans les eaux brutes de STEU 124	
2. Résultats et discussions	125
2.1. Modèles de prédiction des paramètres globaux dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre 125	
2.1.1. Modèles de prédiction de paramètres globaux par régression linéaire simple dans les eaux brutes de STEU	125
2.1.1.1. Corrélations entre les composantes PARAFAC	125
2.1.1.2. Prédiction de la concentration en Ammonium dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre	128
2.1.1.3. Prédiction de la demande chimique en oxygène soluble dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre	129
2.1.1.4. Prédiction de la demande biochimique en oxygène soluble en cinq jours dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre	130
2.1.2. Amélioration de la prédiction de paramètres globaux dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre par construction de régressions linéaires multiples	132
2.2. Vers des modèles de prédictions de paramètres globaux par spectrométrie de fluorescence généralisables à des eaux brutes issues d'autres STEU de l'agglomération parisienne ?	134
3. Conclusion	137
Chapitre IV : Caractérisation de l'évolution de la MOD au long des filières épuratoires de STEU par spectrométrie de fluorescence 3D	138
1. Matériel et méthodes	139
1.1. Descriptifs des sites de prélèvements	139
1.2. Prélèvements	141
1.3. Paramètres globaux	141
1.4. Mesures optiques	141
2. Résultats et discussions	142
2.1. Suivi de la MOD le long de la filière épuratoire de la STEU Seine Centre	142
2.1.1. Paramètres physico-chimiques de la filière épuratoire de la STEU Seine Centre	142
2.1.2. Analyse par spectroscopie UV-Vis de la MOD le long de la filière de traitement de la STEU Seine Centre	143
2.1.3. Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D de la MOD le long de la filière de traitement de la STEU Seine Centre	145

2.1.3.1.	Spectres de fluorescence 3D des étapes de traitement de la filière épuratoire de <i>Seine Centre</i>	145
2.1.3.2.	Suivi de la MOD fluorescente le long de la filière épuratoire de la STEU <i>Seine Centre</i>	146
2.2.	Suivi de la MOD le long de la filière épuratoire de la STEU <i>Seine Grésillons</i>	149
2.2.1.	Paramètres physico-chimiques de la filière épuratoire de la STEU <i>Seine Grésillons</i>	149
2.2.2.	Analyse par spectroscopie UV-Vis de la MOD le long de la filière de traitement de la STEU <i>Seine Grésillons</i>	150
2.2.3.	Analyses par spectrométrie de fluorescence 3D	152
2.2.3.1.	Spectres de fluorescence 3D des étapes de traitement de la filière épuratoire de <i>Seine Grésillons</i>	152
2.2.3.2.	Evolution de la MOD fluorescence le long de la filière épuratoire de la STEU <i>Seine Grésillons</i>	153
	Conclusion.....	156
	Conclusion de la partie A.....	157
	Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur	161
1.	Synthèse bibliographique.....	164
1.1.	Caractérisation des variations spatio-temporelles de la MOD dans les eaux continentales par spectrométrie de fluorescence	164
1.1.1.	Caractérisation de l’influence de l’occupation des sols sur la MOD par spectrométrie de fluorescence	165
1.1.2.	Caractérisation de la variabilité temporelle de la MOD par spectrométrie de fluorescence.....	167
1.2.	La spectrométrie de fluorescence 3D : outil d’investigation des apports de MOD d’origine anthropique dans les milieux récepteurs	170
1.3.	Corrélations entre les mesures de fluorescence et les paramètres globaux dans les eaux de surfaces	171
1.3.1.	Prédiction de la concentration en carbone organique dissous.....	171
1.3.2.	Prédiction de la demande chimique en oxygène	172
1.3.3.	Prédiction de la demande biochimique en oxygène	173
1.4.	Conclusions bibliographiques.....	174
2.	Matériel et méthodes.....	175
2.1.	Sites d’étude	175
2.2.	Paramètres globaux.....	177
2.3.	Mesures optiques	178
2.4.	Approche statistique	178
3.	Résultats et discussions	179
3.1.	Modèle PARAFAC.....	179
3.1.1.	Construction du modèle	179

3.1.2.	Composantes PARAFAC	182
3.2.	Origine et typologie de la MOD observée en Marne, Seine et Oise à l'amont des principaux rejets urbains de l'agglomération parisienne	188
3.2.1.	Évolutions et décomposition des débits en Marne, Seine et Oise.....	188
3.2.2.	Evolution de la conductivité et de la concentration en carbone organique dissout en Marne, Seine et Oise	191
3.2.3.	Caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise par spectroscopie UV-visible .	194
3.2.4.	Caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise par spectrométrie de fluorescence 3D	197
3.2.4.1.	Suivi de la MOD fluorescente en Marne à Alfortville.....	197
3.2.4.2.	Suivi de la MOD fluorescente en Seine à Choisy	204
3.2.4.3.	Suivi de la MOD fluorescente en Oise à Conflans-Sainte-Honorine	210
3.2.4.4.	Comparaison de la MOD fluorescente observée en Marne, Seine et Oise	215
3.3.	Evolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne	219
3.3.1.	Evolution de la conductivité et de la concentration en carbone organique dissout entre l'amont et l'aval de Paris	219
3.3.2.	Caractérisation de la MOD entre l'amont et l'aval de Paris par spectroscopie UV-visible	221
3.3.3.	Evolution de la MOD fluorescente en Seine entre l'amont et l'aval de Paris	223
3.4.	Prédiction de la concentration en COD par spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux aquatiques	231
	Conclusion de la partie B.....	235
	Conclusions et perspectives	238
	Références bibliographiques.....	245
	Annexes.....	267
	Annexe 1 : Paramètres globaux mesurés dans les eaux brutes des STEU du SIAAP	267
	Annexe 2 : Matrices de coefficients de détermination calculés en Marne (Alfortville), Seine (Choisy), Oise (Conflans-Sainte-Honorine) pour différentes situations hydrologiques.....	268

Liste des publications et communications

Publications

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G., 2018. « Towards a better control of the wastewater treatment process: Excitation-emission matrix fluorescence spectroscopy of dissolved organic matter as a predictive tool of soluble BOD₅ in six Parisian wastewater treatment plant influent samples ». *Environmental Science and Pollution Research*. doi : 10.1007/s11356-018-1205-1

Communications orales

➤ Internationales

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G. « Excitation-emission matrix Fluorescence spectroscopy to assess quality and quantity of dissolved organic matter in the Seine River from the upstream to the downstream of the Paris agglomeration during a hydrological year ». 16th International Conference on Chemistry and the Environment, 18-22 Juin 2017, Oslo, Norvège.

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G. « Potentiel d'utilisation de la spectrofluorimétrie 3D pour caractériser en ligne la matière organique dissoute dans les stations d'épuration ». 11ème congrès international du Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux. 11-13 Octobre 2016, Poitiers, France.

➤ Nationales

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G. « 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 ». Colloque annuel du programme Piren-Seine. 6-7 Octobre 2016, Paris.

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G. « Potentiel d'utilisation de la spectrofluorimétrie 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute dans les stations d'épuration ». Séminaire Mocopée. Novembre 2015, Colombes.

Communications par affiches

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G. « Applicability of Excitation-emission matrix Fluorescence spectroscopy to monitor variations of dissolved organic matter quality and quantity in wastewater treatment process to prevent upset in the receiving water ». 16th International Conference on Chemistry and the Environment, 18-22 Juin 2017, Oslo, Norvège.

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G. « Méthode de caractérisation innovante de la matière organique dissoute par spectrofluorescence 3D: Intérêt pour le pilotage des filières de traitements des eaux usées ». *ASTEE 96th Annual Conference*, 6-9 Juin 2017, Liège, Belgique.

Goffin A., Guérin S., Rocher V., Varrault G. « Applications of Fluorescence Spectroscopy for dissolved organic matter characterization in wastewater treatment plants ». European Geosciences Union 2016, 17-22 Avril 2016, Vienne, Autriche.

Rapports de recherche

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. **Goffin A.**, Guérin S., Rocher V., Varrault G. *Rapport annuel Piren-Seine 2016*.

Caractérisation horaire de la MOD par spectrofluorimétrie 3D dans les eaux brutes de la station d'épuration « Seine Centre ». **Goffin A.** et Varrault G. *Rapport annuel Mocopée 2016*.

Constitution d'une bibliothèque de spectres de fluorescence 3D selon les différentes étapes de traitement de traitement des eaux usées. **Goffin A.** et Varrault G. *Rapport annuel Mocopée 2015*

Liste des abréviations

3D-EEM : Matrice d'excitation-émission de fluorescence en trois dimensions

λ_{nm} : Longueur d'onde

Abs₂₅₄ : Absorbance à 254 nm

AF : Acides fulviques

AH : Acides humiques

ASM : activated sludge model

BAP : Produits associés à la biomasse

BIX : Biological index

COD : Carbone organique dissous

COT : Carbone organique total

DAS-1 : Disodium 4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-stilbene-2,2'-disulfonate

DBO₅ : Demande biochimique en Oxygène en 5 jours

DCO : Demande chimique en oxygène

DCOs : Demande chimique en oxygène soluble

DIE : Direction Innovation Environnement

DSBP : 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl

EPS : substances polymériques extracellulaires

FT-ICR : Spectrométrie de masse à résonance cyclonique ionique

HIX : Indice d'humification

HPI : Fraction Hydrophile

HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance

HPO : Fraction Hydrophobe

I_f : intensité de fluorescence

IHSS : International Humic Substances Society

IWA : International Water Association

LB-EPS : EPS faiblement associés au floc

LEESU : Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbain

MO : Matière Organique

MOCOPEE : MOdélisation, Contrôle et Optimisation des Procédés d'Épuration des Eaux

MOD : Matière Organique Dissoute

MOP : Matière Organique Particulaire

MS : Spectrométrie de masse

PARAFAC : PARAllel FACTor analysis

Pyrolyse-GC-MS : pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse

R.U : Raman units

RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

SEC : Chromatographie d'exclusion stérique

SH : Substances humiques

SIAAP : Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne

SNH : Substances non humiques

SOM : Self organizing map

SPE : Extraction sur phase solide

STEU : Station d'épuration des eaux usées

SUVA₂₅₄ : Specific ultraviolet absorbance a 254 nm

TB-EPS : EPS fortement liés au floc

TPI : Fraction transphilique

UAP : produits associés à l'utilisation du substrat

UV-Vis : Ultraviolet-visible

SMP : Produits microbiens solubles

Liste des Figures

Figure 1 : Continuum de la taille de la matière organique dissoute dans les environnements aquatiques (d'après Aiken et al., 2011).....	30
Figure 2 : Digramme de Jablonsky (d'après Rouessac et al., 2004).....	36
Figure 3 : Spectre 3D illustrant l'emplacement des diffusions de Raman et Rayleigh dans un échantillon d'eau ultrapure.....	38
Figure 4 : Localisation des fluorophores de la MOD sur un spectre de fluorescence 3D d'eau de Seine (Choisy).....	40
Figure 5 : Emplacement des cinq régions de fluorescence ainsi que l'emplacement des composés fluorescents observés d'après Chen et al., 2003.....	44
Figure 6 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'eaux usées en entrée d'une STEU, en unité arbitraire (U.A) (d'après H.Yu et al., 2013).....	52
Figure 7 : Structure du [A] 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl (DSBP) ; [B] Disodium 4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl)amino]-stilbene-2,2'-disulfonate (DAS-1)	54
Figure 8 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'un agent azurant, le DSBP dans de l'eau ultra pure (d'après Mostofa et al., 2013).....	55
Figure 9 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'urine non diluée d'un individu sain en unité arbitraire (U.A) (d'après Zvarik et al., 2013).....	56
Figure 10 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'eaux usées d'abattoir (d'après Louvet et al., 2013)	57
Figure 11 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'eaux usées d'une brasserie de bière brune (en unité quinine sulfate) (d'après Janhom et al., 2009).....	58
Figure 12 : Exemple de spectre de fluorescence d'une eau usée d'une industrie textile chinoise (d'après Q.Wu et al., 2016)	58
Figure 13 : Exemple de spectre de fluorescence d'un effluent biologiquement traité d'une industrie papetière (d'après Ciputra et al., 2010)	59
Figure 14 : Evolution de la typologie de fluorescence des eaux issues d'un réseau unitaire et d'un réseau séparatif localisés dans deux zones urbanisées de Shanghai (Chine) pour deux événements pluvieux d'intensités similaires (moyenne de 26mm) survenus en mai 2015 prélevés toutes les 15 minutes (spectres issus de H.Chen et al., 2017).	60
Figure 15 : Exemple de spectre de fluorescence de BAP d'un effluent de réacteur "OSA" (d'après S.Yang et al., 2016).....	64
Figure 16 : Décomposition de la DCO en variables du modèle ASM1	67
Figure 17 : Schéma d'évaluation la DBO ultime et DCO biodégradable. $DBO_{tot} = DBO_{ultime}$, $DCOB = DCO_{biodégradable}$ (d'après Roeleveld et Van Loosdrecht, 2002).....	68
Figure 18 : Exemple de l'évolution de la fluorescence de type tryptophane (U.A) pendant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (A) et filtrée (B) (d'après Da Silva et al., 2007)	70
Figure 19 : Carte du réseau d'assainissement du SIAAP (source SIAAP) et emplacement des différentes stations d'épurations de l'agglomération parisienne.....	77

Figure 20 : Photographie du spectrofluorimètre Jasco FP-8300	79
Figure 21 : Schéma du protocole de fractionnement de la Matière Organique Dissoute MOD. (HPO : fraction hydrophobe ; TPI : fraction transphilique ; HPI : fraction hydrophile ; HPI-B : fraction hydrophile basique ; HPI-A : fraction hydrophile acide ; HPI-N : fraction hydrophile neutre).....	86
Figure 22 : Photographie du système Oxitop® utilisé pour la définition de la DBO ultime	87
Figure 23 : Exemples de résidus observés dans trois échantillons d'eaux usées de la STEU "Seine Centre" (A, B, C) pour les modèles PARAFAC à 4, 5 et 6 composantes.....	90
Figure 24 : Exemple de spectre de fluorescence mesuré dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre » et spectre de fluorescence des composantes PARAFAC identifiées.....	91
Figure 25 : Loadings des 6 composantes PARAFAC identifiées dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre » en fonction des longueurs d'ondes d'excitation (traits pleins) et d'émission (traits pointillés)	92
Figure 26 : Variations horaires de la [MES] dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	96
Figure 27 : Variations horaires de la [COT] dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	97
Figure 28 : Variations horaires de la [COD] dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	97
Figure 29 : Variations horaires de la DCO totale dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	98
Figure 30 : Variations horaires de la DCO soluble dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	98
Figure 31 : Variations horaires de la DBO ₅ totale dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	99
Figure 32 : Variations horaires de la DBO ₅ soluble dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	99
Figure 33 : Variations horaires du rapport DCO/DBO ₅ dans l'eau usée non traitée prélevée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	100
Figure 34 : Variations horaires de la valeur d'Abs ₂₅₄ nm dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)	100
Figure 35 : Variations horaires du SUVA ₂₅₄ dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016).....	101
Figure 36 : Evolution temporelle des intensités de fluorescence des composantes PARAFAC dans les eaux brutes de "Seine Centre".....	102
Figure 37 : Evolution temporelle des intensités de fluorescence des composantes PARAFAC normalisées par la composante C5 dans les eaux brutes de "Seine Centre".....	102
Figure 38 : Pourcentage de répartition du COD (en % du COD total) selon l'hydrophobicité pour l'eau de STEU, de Seine, du Rû de Goderu, des acides fulviques de la rivière Suwannee.	107
Figure 39 : Spectres de fluorescence 3D normalisés au COD des échantillons pH 8, avant fractionnement selon l'hydrophobicité	109

<i>Figure 40 : Pourcentage de répartition du signal de fluorescence total entre les six pics de fluorescences (C1 à C6) issus des composantes PARAFAC des eaux brutes pour chaque échantillon avant fractionnement.....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 41 : Répartition de l'intensité de fluorescence du pic C2 (λ_{ex-em}= 295/404 nm) entre les différentes fractions obtenues après fractionnement selon l'hydrophobicité dans chaque matrice étudiée.....</i>	<i>111</i>
<i>Figure 42 : Répartition de l'intensité de fluorescence du pic C6 (λ_{ex-em}= 275/464 nm) entre les différentes fractions obtenues après fractionnement selon l'hydrophobicité dans chaque matrice étudiée.....</i>	<i>112</i>
<i>Figure 43 : Répartition de l'intensité de fluorescence du pic C5 (λ_{ex-em}= 360/434 nm) entre les différentes fractions obtenues après fractionnement selon l'hydrophobicité dans chaque matrice étudiée.....</i>	<i>113</i>
<i>Figure 44 : Evolution de la concentration en COD/10, de l'$Abs_{254} \cdot 10$ et du $SUVA_{254}$ entre les jours 0 et 15 d'incubation en Oxitop des eaux brutes de la STEU « Seine Centre » filtrées à 0,1 μm (n=3) avec pourcentages d'abattements et écart types sur les triplicats</i>	<i>115</i>
<i>Figure 45 : Spectres de fluorescence de l'eau usée d'entrée de la STEU « Seine centre » filtrée à 0,1 μm pour les jours 0 et 15 d'incubation</i>	<i>116</i>
<i>Figure 46 : Evolution de l'intensité de fluorescence entre les jours 0 et 15 d'incubation en Oxitop des eaux brutes de la STEU « Seine Centre » filtrées à 0,1 μm (n=3) avec pourcentages d'abatement et écart types sur les triplicats</i>	<i>117</i>
<i>Figure 47 : Evolution des ratios d'intensité des fluorescence des pics C3, C4, C1, C2 et C6 normalisés par C5 avec écart types, entre les jours 0 et 15 d'incubation en Oxitop des eaux brutes de la STEU « Seine Centre » filtrées à 0,1 μm (n=3) avec pourcentages d'abattements et écart types sur les triplicats mais aussi pourcentages d'abattements</i>	<i>119</i>
<i>Figure 48 : Corrélation entre la $[NH_4^+]$ prédite via le score PARAFAC de C2 et la $[NH_4^+]$ observée dans les brutes de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 49 : Corrélation entre la $[NH_4^+]$ prédite via l'intensité de fluorescence du pic C2 (λ_{ex-em}= 295/404 nm) et la $[NH_4^+]$ observée dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 50 : Corrélation entre la $[NH_4^+]$ prédite via l'Abs_{254} nm et la $[NH_4^+]$ observée dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>128</i>
<i>Figure 51 : Corrélations entre la DCOs prédite via le score PARAFAC de C3 et la DCOs observée dans les brutes de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>129</i>
<i>Figure 52 : Corrélation entre la DCOs prédite via l'Abs_{254} nm et DCOs observée dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 53 : Corrélation entre la DCOs prédite via l'intensité de fluorescence du pic C3 (λ_{ex-em}= 275/304 nm) et la DCOs observée dans les brutes de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>130</i>
<i>Figure 54 : Corrélation entre la DBO_5 soluble prédite via le score PARAFAC de C3 et la DBO_5 soluble observée dans les eaux brutes de la STEU "Seine Centre".....</i>	<i>131</i>
<i>Figure 55 : Corrélation entre la DBO_5 soluble prédite via les mesures d'Abs_{254} et les valeurs de DBO_5 soluble observées dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>131</i>

Figure 56 : Corrélation entre la DBO ₅ soluble prédite via la l'intensité du pic de fluorescence C3 ($\lambda_{ex-em}= 275/304$ nm) et les valeurs de DBO ₅ soluble observées dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre »	131
Figure 57 : Corrélation entre la DBO ₅ soluble prédite par régression linéaire multiple (scores PARAFAC) et les valeurs de DBO ₅ soluble observées dans les eaux brutes de la STEU de « Seine Centre »	132
Figure 58 : Corrélation entre la DBO ₅ soluble prédite par régression linéaire multiple (intensités de fluorescence) et les valeurs de DBO ₅ soluble observées dans les eaux brute de la STEU de « Seine Centre »	133
Figure 59 : Corrélation entre la [NH ₄ ⁺] prédite via la mesure d'intensités de fluorescence du pic C2 ($\lambda_{ex-em}= 295/404$ nm) et la [NH ₄ ⁺] observée dans les eaux brutes de quatre STEU parisiennes	134
Figure 60 : Corrélation entre la DCOs prédite via l'intensité de fluorescence du pic C3 ($\lambda_{ex-em}= 275/378$ nm) et les valeurs de DCOs observées dans les eaux brutes de six STEU Parisiennes	135
Figure 61 : Corrélation entre la DBO ₅ soluble prédite par régression linéaire multiple (via intensité de fluorescence) et les valeurs de DBO ₅ soluble observées dans les eaux usées issues d'entrées de six STEU Parisiennes.....	135
Figure 62 : Schéma de la filière de traitement de Seine Centre avec localisation des points d'échantillonnages (ronds rouge).....	139
Figure 63 : Schéma de la filière de traitement de la STEU « Seine Grésillons » avec localisation des points d'échantillonnages (ronds rouges)	140
Figure 64 : Évolution de l'Abs ₂₅₄ avec écarts types au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Centre », pour les 5 campagnes de prélèvements.....	144
Figure 65 : SUVA ₂₅₄ avec écart types au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Centre » pour les 5 campagnes de prélèvements.....	144
Figure 66 : Spectres de fluorescence des eaux issues des différentes étapes de traitement de la filière épuratoire de la STEU « Seine Centre » (R.U) avec emplacements des pics C1 à C6.....	146
Figure 67 : Évolution des moyennes d'intensités de fluorescences mesurées pour les pics C1 à C6 avec écarts types mesurées avec écart type (n=5), au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Centre ».....	147
Figure 68 : Pourcentage d'abattement de l'intensité de fluorescence moyenne pour les pics C1 à C6 (Ex/Em) et [COD] moyenne (n=5), avec écarts types mesurés en sortie de chaque étape de traitement de la STEU « Seine Centre »	147
Figure 69 : Évolution des rapports d'intensités de fluorescences pour chaque pic (C1 à C6) au long de la filière de traitement de la STEU "Seine Centre" (n=5) avec écarts-types	148
Figure 70 : Evolution de Abs ₂₅₄ nm selon l'étape de traitement de la STEU « Seine Grésillons », pour les 5 campagnes	151
Figure 71 : Evolution du SUVA ₂₅₄ nm selon l'étape de traitement de la STEU « Seine Grésillons », pour les 5 campagnes	151
Figure 72 : Spectres de fluorescence des eaux issues des différentes étapes de traitement de la filière épuratoire de la STEU "Seine Grésillons" (R.U) avec l'emplacement des pics C1 à C6	152

Figure 73 : Évolution des moyennes d'intensités de fluorescences mesurées pour les pics C1 à C6 avec écarts types mesurées avec écart type (n=5), au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Grésillons »	153
Figure 74 : Pourcentages moyens d'abattement de l'intensité de fluorescence pour les pics C1 à C6 et de la [COD] avec écarts types, au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Grésillons »	154
Figure 75 : Evolution des moyennes de rapports de pics de fluorescence et moyennes de HIX avec écart type, au long de la filière de traitement de la STEU "Seine Grésillon"	155
Figure 76 : Exemple du devenir de la MOD fluorescente et de ses modifications de compositions dans le bassin versant des Horsens Fjord (d'après Stedmon et al., 2003).....	166
Figure 77 : Carte d'occupation des sols (source : Geoportail, land cover 2006) et des points de prélèvements amont-aval de l'agglomération parisienne dans le cadre du suivi de la MO	175
Figure 78 : Comparaison entre le spectre de fluorescence mesuré à Argenteuil le 22/07/15 et les spectres des résidus obtenus pour les différents modèles PARAFAC à n composantes	179
Figure 79 : Comparaison entre le spectre de fluorescence mesuré à Chennevières le 04/11/15 et les spectres des résidus obtenus pour les différents modèles PARAFAC à n composantes	180
Figure 80 : Comparaison entre le spectre de fluorescence mesuré à Conflans Seine le 21/10/15 et les spectres des résidus obtenus pour les différents modèles PARAFAC à n composantes	181
Figure 81 : 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.....	182
Figure 82 : Loadings et longueurs d'ondes d'excitations (traits pleins) et émission (pointillés) des 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.....	183
Figure 83 : Evolution du débit de la Marne mesuré à Créteil et avec décomposition modélisée de l'origine des débits de juillet 2015 à juin 2016.....	188
Figure 84 : Evolution du débit de la Seine mesuré à Alfortville avec décomposition modélisée de l'origine des débits de juillet 2015 à juin 2016.....	189
Figure 85 : Evolution du débit de l'Oise modélisé à Conflans-Sainte-Honorine avec décomposition modélisée de l'origine des débits de juillet 2015 à juin 2016.....	190
Figure 86 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures à Alfortville, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Créteil en Marne de juillet 2015 à juin 2016.....	191
Figure 87 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures à Choisy, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Alfortville, en Seine de juin 2015 à juillet 2016.....	192
Figure 88 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures, ainsi que les débits modélisés avec modélisation de l'origine de ces débits à Conflans-Sainte-Honorine, en Oise de juillet 2015 à juin 2016.....	193
Figure 89 : Chronique de l'Abs ₂₅₄ *10 et du SUVA ₂₅₄ à Alfortville ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Créteil, en Marne de juillet 2015 à juin 2016.....	194
Figure 90 : Chronique de l'Abs ₂₅₄ *10 et du SUVA ₂₅₄ à Choisy, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Alfortville, en Seine de juillet 2015 à juin 2016.....	195

<i>Figure 91 : Chronique de l’Abs₂₅₄ nm*10, SUVA₂₅₄ nm et décomposition des débits totaux observés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine de juillet 2015 à juin 2016</i>	<i>196</i>
<i>Figure 92 : Évolution de l’intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, de la concentration en COD/10 à Alfortville ainsi que du débit en Marne à Créteil de juillet 2015 à juin 2016.....</i>	<i>197</i>
<i>Figure 93 : Chronique de l’évolution du pourcentage de contribution de l’intensité de fluorescence pour les 10 composantes (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures) PARAFAC au signal de fluorescence total à Alfortville et décomposition des débits observés Créteil en Marne de juillet 2015 à juin 2016.....</i>	<i>197</i>
<i>Figure 94 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses (08/07/15-17/11/15) et B) hautes eaux (17/11/15-28/06/16) en Marne à Alfortville (type protéique : plein, type substances humiques issues d’une activité biologique récente : petits points, type substances humiques : hachures</i>	<i>199</i>
<i>Figure 95 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Marne à Alfortville pour les : 1) 08/07/15; 2) 17/11/15; 3) 01/12/15; 4) 05/01/16; 5) 02/02/16. Ainsi que les graphiques d’intensité de fluorescence mesurée (Type protéine : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).....</i>	<i>200</i>
<i>Figure 96 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Marne (Alfortville) pour les : 6) 23/02/16; 7) 22/03/16; 8) 31/05/16. Ainsi que les graphiques d’intensité de fluorescence mesurée (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).....</i>	<i>201</i>
<i>Figure 97 : Évolution de l’intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, de la concentration en COD/10 à Choisy ainsi que du débit en Seine, de juillet 2015 à juin 2016.....</i>	<i>204</i>
<i>Figure 98 : Chronique de l’évolution du pourcentage de contribution de l’intensité de fluorescence pour les 10 composantes (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures) PARAFAC au signal de fluorescence total et décomposition des débits observés en Seine à Choisy de juillet 2015 à juin 2016.....</i>	<i>204</i>
<i>Figure 99 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses eaux (08/07/15-17/11/15) et B) hautes eaux (17/11/15-28/06/16) en Seine à Choisy (type protéine : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).....</i>	<i>205</i>
<i>Figure 100 : Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Seine (Choisy) pour les : 1) 22/07/15; 2) 17/11/15; 3) 26/01/16; 4) 16/02/16; 5) 15/03/16. (Type protéine : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).....</i>	<i>207</i>
<i>Figure 101 : Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Seine (Choisy) pour les : 6) 23/03/16; 7) 03/06/16. (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).....</i>	<i>208</i>
<i>Figure 102 : Chronique de l’intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, du débit ainsi que de la concentration en COD en Oise à Conflans-Sainte-Honorine, de juillet 2015 à juin 2016</i>	<i>210</i>
<i>Figure 103 : Chronique de l’évolution du pourcentage de contribution de l’intensité de fluorescence pour les 10 composantes (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type</i>	

<i>substances humiques : hachures) PARAFAC au signal de fluorescence total et décomposition des débits observés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine de juillet 2015 à juin 2016</i>	<i>210</i>
<i>Figure 104 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses eaux (08/07/15-18/11/15) et B) hautes eaux (18/11/15-29/06/16) en Oise, à Conflans-Sainte-Honorine (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).....</i>	<i>211</i>
<i>Figure 105 : Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) pour les 1) 29/07/15; 2) 22/09/15; 3) 18/11/15; 4) 09/12/15; 5) 20/01/16; (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).</i>	<i>213</i>
<i>Figure 106 : Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) pour les : 6) 17/02/16 ; 7) 23/03/16 ; 8) 15/06/16 (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).....</i>	<i>214</i>
<i>Figure 107 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne (Alfortville), (B) Seine (Choisy), (C) Oise (Conflans-Sainte-Honorine) moyenné sur l'ensemble du suivi de juillet 2015 à Juin 2016 avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique</i>	<i>216</i>
<i>Figure 108 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne, (B) Seine, (C) Oise moyenné sur l'ensemble de la période des bas débits (08/07/15-18/11/15) avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique</i>	<i>217</i>
<i>Figure 109 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne (Alfortville), (B) Seine (Choisy), (C) Oise (Conflans-Sainte-Honorine) moyenné sur l'ensemble de la période des hauts débits (18/11/15 - 29/06/16) avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique.....</i>	<i>217</i>
<i>Figure 110 : Chronique de la conductivité mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016</i>	<i>219</i>
<i>Figure 111 : Chronique de la concentration en carbone organique dissoute mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016</i>	<i>221</i>
<i>Figure 112 : Chronique de l'Abs₂₅₄ mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016.....</i>	<i>222</i>
<i>Figure 113 : Chronique du SUVA₂₅₄nm mesuré en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016.....</i>	<i>223</i>
<i>Figure 114 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l'ensemble de la période de suivi entre juillet 2015 et juin 2016, avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique.....</i>	<i>225</i>

<i>Figure 115 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l'ensemble de la période de bas débits (08/07/15-18/11/15), avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique.....</i>	<i>226</i>
<i>Figure 116 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l'ensemble de la période de hauts débits (18/11/15-29/06/16), avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique.....</i>	<i>227</i>
<i>Figure 117 : Profils types de l'évolution de l'intensité de fluorescence de composantes PARAFAC entre l'amont et l'aval de Paris de juillet 2015 à juin 2016</i>	<i>228</i>
<i>Figure 118 : 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.....</i>	<i>231</i>
<i>Figure 119 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire simple faisant intervenir les scores PARAFAC (spectrométrie de fluorescence 3D) et les valeurs de COD observées</i>	<i>231</i>
<i>Figure 120 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire multiple (basé sur les scores de composantes PARAFAC) et les valeurs de COD observées en Seine, Marne et Oise.</i>	<i>232</i>
<i>Figure 121 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire multiple (basé sur l'intensité de fluorescence mesurée à des couples de longueurs d'ondes défini) et les valeurs de COD observées en Seine, Marne et Oise.....</i>	<i>232</i>

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1 : Liste des principaux constituants de la MOD obtenus pour chaque fraction séparée selon l'hydrophobicité (adapté de Barber et al., 2001 et Imai et al., 2001)</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 2 : Localisation spectrale des fluorophores de la MOD dans les milieux récepteurs</i>	<i>40</i>
<i>Tableau 3 : Composition chimique de la MOD des eaux usées domestiques obtenues pour différentes STEU.....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 4 : Volume d'eau consommé par habitant et par jour suivant les utilisations en France (en L/j/habitant).....</i>	<i>53</i>
<i>Tableau 5 : Liste des méthodes d'analyses utilisées pour chacun des paramètres analysés</i>	<i>78</i>
<i>Tableau 6 : Principaux fluorophores de la matière organique décrits dans la littérature.....</i>	<i>80</i>
<i>Tableau 7 : Origines et caractéristiques de la MOD selon le HIX</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 8 : Origine et caractéristiques de la matière organique selon le BIX.....</i>	<i>81</i>
<i>Tableau 9 : Caractéristiques des composantes obtenues par PARAFAC pour l'eau brute de la STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>92</i>
<i>Tableau 10 : Correspondance entre composantes PARAFAC développées pour les eaux brutes de la STEU « Seine Centre » et les pics de l'approche peak picking</i>	<i>94</i>
<i>Tableau 11 : Concentrations en carbone organique dissous et pH des échantillons avant fractionnement selon hydrophobicité</i>	<i>106</i>
<i>Tableau 12 : Coefficients de détermination obtenus pour les corrélations de régressions linéaires simples entre les scores des composantes PARAFAC dans les eaux usées d'entrée de la STEU « Seine Centre » (n=62).....</i>	<i>125</i>
<i>Tableau 13 : Matrice de Corrélations entre les composantes PARAFAC, indices de fluorescence et paramètres globaux observés dans les eaux usées d'entrée de STEU « Seine Centre ».....</i>	<i>127</i>
<i>Tableau 14 : Paramètres globaux liés à la MOD pour chaque étape de traitement de la STEU « Seine Centre »</i>	<i>142</i>
<i>Tableau 15 : Paramètres globaux liés à la MOD pour les cinq campagnes réalisées à différentes étapes du traitement de la STEU « Seine Grésillons ».....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 16 : Exemples de corrélations entre la [COD] et des intensités de fluorescence dans les cours d'eaux de surface.....</i>	<i>171</i>
<i>Tableau 17 : Exemples de corrélations entre la DCO et des intensités de fluorescence dans les cours d'eaux de surface.....</i>	<i>172</i>
<i>Tableau 18 : Exemple de corrélations entre la DBO et des mesures d'intensités de fluorescence dans les eaux de surfaces.....</i>	<i>173</i>
<i>Tableau 19 : Caractéristiques des stations de suivi de débits en Marne, Seine et Oise (source : Banque Hydro).....</i>	<i>177</i>
<i>Tableau 20 : Localisations et identification des composantes PARAFAC identifiées en Seine, Marne et Oise.....</i>	<i>184</i>
<i>Tableau 21 : Intensité moyenne de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l'ensemble du suivi en Marne (Alfortville) ainsi qu'en période de basses et hautes basses eaux</i>	<i>198</i>

<i>Tableau 22 : Intensité moyenne de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l'ensemble du suivi en Seine (Choisy) ainsi qu'en période de hautes et basses eaux</i>	<i>205</i>
<i>Tableau 23 : Intensités moyenne de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l'ensemble du suivi en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) ainsi qu'en période de hautes et basses eaux.....</i>	<i>211</i>
<i>Tableau 24 : Intensités de fluorescence moyennes des composantes PARAFAC observées pour la Marne (Alfortville), Seine (Choisy) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) sur l'ensemble du suivi ainsi qu'en hautes et basses eaux</i>	<i>215</i>
<i>Tableau 25 : Intensités de fluorescence moyennes observées sur l'ensemble du suivi, en hautes et basses eaux à l'amont et à l'aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine).</i>	<i>224</i>

Introduction générale

La matière organique est ubiquiste dans l'environnement et au cœur de nombreux processus régissant la qualité des milieux aquatiques. En effet, la MOD a généralement une grande capacité d'interaction avec les micropolluants métalliques et organiques (Buffle, 1988), ce qui peut modifier leur biodisponibilité (Campbell, 1995 ; Haitzer et al., 1998). En outre, la MOD a un impact aujourd'hui bien connu sur la qualité du milieu et sur le développement des chaînes trophiques (désoxygénation, eutrophisation, etc.) (Wetzel, 1983b ; Thurman, 1984).

Pouvant être d'origine naturelle ou anthropique, la matière organique constitue un ensemble complexe et hétérogène de macromolécules dont la taille peut varier approximativement entre 100 et 100 000 Daltons (Leenheer et Croué, 2003). Celle-ci est majoritairement issue de l'activité métabolique de dégradation des microorganismes, de débris végétaux ou de résidus d'animaux, mais également de la production primaire du phytoplancton dans les eaux du milieu récepteur. Sa composition est dépendante de son origine (terrestre ou aquatique), sa localisation ou de la saison. La matière organique dissoute (MOD) d'origine naturelle se différencie de la MOD d'origine anthropique de par l'origine des molécules la constituant, ainsi que des processus qui l'ont affectée (dégradation, agglomération, biodégradation, etc.) (Pernet-Coudrier, 2008).

Connaitre finement la quantité et la qualité de la MOD dans les milieux récepteurs présente un enjeu important pour de nombreux acteurs du monde l'eau. Caractériser la MOD dans les eaux prélevées à destination des usines de potabilisation permet d'anticiper sa traitabilité qui peut varier de façon saisonnière (crues, étiages), mais aussi d'estimer le risque de génération de sous-produits de désinfection toxiques pour la santé. En effet, il a déjà été démontré que l'influence de la MOD sur la formation de sous-produits de désinfection et également sur le colmatage de membranes d'ultrafiltration dépend de la concentration en carbone organique dissous mais aussi, dans une large mesure, de la qualité de la MOD (Aoustin et al., 2001 ; Gray et al., 2007 ; Kraus et al., 2008 ; Kim et Dempsey, 2013).

Dans le cadre du traitement des eaux usées, la caractérisation de la MOD est un aspect incontournable pour le dimensionnement, l'optimisation et la gestion des procédés épuratoires. Le contexte réglementaire du domaine du traitement des eaux résiduaires urbaines a largement évolué ces deux dernières décennies en présentant un accroissement significatif des exigences sur la qualité des eaux rendues au milieu récepteur. La restauration du bon état physico-chimique des masses d'eaux superficielles nécessite ainsi une limitation des apports en micropolluants et nutriments (C/N/P) dans le milieu naturel.

Cette limitation des apports au milieu récepteur passe notamment par une gestion efficace des eaux résiduaires urbaines. Dans ce cadre, les principales agglomérations françaises ont conduit une politique de construction et de modernisation des ouvrages d'assainissement. Des technologies performantes pour le traitement biologique des eaux résiduaires et des sous-produits ont été intégrées dans les usines d'épuration des principales agglomérations françaises: biofiltres, bioréacteurs à membranes, traitement biologique des jus, etc.

Si ces technologies intensives permettent de maintenir une haute qualité de traitement, leur pilotage nécessite en revanche un haut niveau d'expertise technico-scientifique et une métrologie adaptée. L'amélioration du suivi et de la caractérisation en ligne de la matière organique présente en entrée et sortie des différents procédés fait partie des voies envisagées pour optimiser le contrôle et le pilotage des installations de traitement.

Introduction

Depuis de nombreuses années, la caractérisation de la MOD en STEU est basée sur la mesure de paramètres tels que la DCO et la DBO₅. Ces procédures de suivi actuelles sont chronophages et nécessitent une analyse en laboratoire. La temporalité de ces analyses ne permet donc pas de réaliser des prises de décisions efficaces au vu des faibles temps de séjours des eaux usées dans les infrastructures de traitement. Afin d'atteindre les objectifs de traitement et de préservations des milieux imposés par la réglementation, il est important de disposer d'outils de contrôle rapides.

La spectrométrie de fluorescence 3D est un outil qui, outre sa rapidité d'analyse et sa grande cadence analytique, présente la possibilité d'être utilisée en ligne. Pouvant être utilisée en complément des méthodes analytiques préexistantes, 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, protéique, etc.).

Ainsi le développement de technologies de suivi rapide de la qualité de la MO des eaux usées telles que la spectrométrie de fluorescence 3D permettrait un meilleur contrôle des filières de traitements et une connaissance rapide du type de MOD en présence, permettant alors une rétroaction efficace sur la gestion de ces procédés. Par exemple, connaître en temps réel la quantité de matière organique biodégradable disponible en entrée des ouvrages de traitement biologique permettrait de réaliser des économies conséquentes en termes de réactifs chimiques (méthanol) ou encore d'énergie (pompage, aération).

Dans les milieux récepteurs aquatiques, l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D en ligne permettrait de suivre l'évolution en temps réel des qualités et quantités de MOD. Les informations obtenues seraient précieuses pour les gestionnaires d'usine de potabilisation des eaux. D'un point de vue plus fondamental, cela apporterait des informations très intéressantes sur la biogéochimie de la MOD dans les milieux aquatiques (nature, sources, dynamique, impact sur la qualité des milieux et sur le développement des chaînes trophiques).

L'objectif de ce travail de thèse est de mettre en évidence le potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour la caractérisation de la matière organique dissoute en station d'épuration et dans le milieu récepteur. Ce travail de recherche s'inscrit dans les programmes de recherche MOCOPEE et Piren-Seine. Le manuscrit est divisé en deux parties. La partie A traite de l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D en station d'épuration tandis que la partie B traite de son utilisation dans les milieux récepteurs.

Après une présentation des généralités liées la matière organique et à sa caractérisation, la partie A présentera le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD contenue dans les eaux usées. Trois volets seront abordés :

- Le premier volet portera sur l'étude des caractéristiques de fluorescence de la matière organique des eaux usées d'entrée de STEU. Les fluorophores responsables du signal de fluorescence en entrée de la station de traitement des eaux usées (STEU) Seine-Centre seront identifiés. Les caractéristiques physico-chimiques et la biodégradabilité de ces fluorophores seront étudiées.
- Le second volet abordera la possibilité d'utiliser des paramètres dérivés de la spectrométrie de fluorescence 3D pour prédire des paramètres globaux (DCO, DBO₅, etc.) liés à la MOD.
- Le dernier volet traitera du potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour suivre l'évolution des fluorophores des eaux brutes au long de la filière de traitement épuratoire des eaux usées.

Introduction

La partie B présente les applications de la spectrométrie de fluorescence 3D dans le milieu aquatique sous forte pression urbaine, la Seine et ses principaux affluents, de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne. Cette partie comprend également trois volets :

- Le premier volet porte sur la caractérisation de la MOD à l'amont de l'agglomération parisienne, sa variabilité spatio-temporelle ainsi que sur son origine.
- Le second volet traitera de l'évolution de la MOD de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne en lien avec les rejets des STEU de l'agglomération.
- Le dernier volet portera sur la possibilité d'utiliser des paramètres dérivés de la spectrométrie de fluorescence 3D pour prédire la concentration en COD dans les milieux aquatiques.

Enfin, une conclusion générale permettra ensuite de tirer des enseignements de ces différents résultats et de proposer des pistes pour des travaux futurs.

Généralités et méthodes de caractérisation de la matière organique

1. La matière organique

1.1. Origine de la matière organique

Pouvant être d'origine naturelle ou anthropique, la matière organique (MO) constitue un ensemble complexe et hétérogène de macromolécules dont la taille peut varier entre 100 et 100 000 Daltons (Leenheer et Croué, 2003). Celle-ci est majoritairement issue de l'activité métabolique de dégradation des microorganismes, de débris végétaux ou de résidus d'animaux, mais également de la production primaire du phytoplancton dans les eaux du milieu récepteur. Sa composition est dépendante de son origine (terrestre ou aquatique), sa localisation ou encore de sa période d'étude. Il est encore difficile à l'heure actuelle de définir une liste exhaustive de la totalité de ses composés. De façon opérationnelle, la matière organique dissoute (MOD) représente la fraction de MO qui n'est pas retenue sur un filtre de porosité 0,45 à 0,7 μm à l'inverse de la matière organique particulaire (MOP) (Aiken et al., 2011). La Figure 1 présente les différentes tailles de la matière organique dans les eaux naturelles.

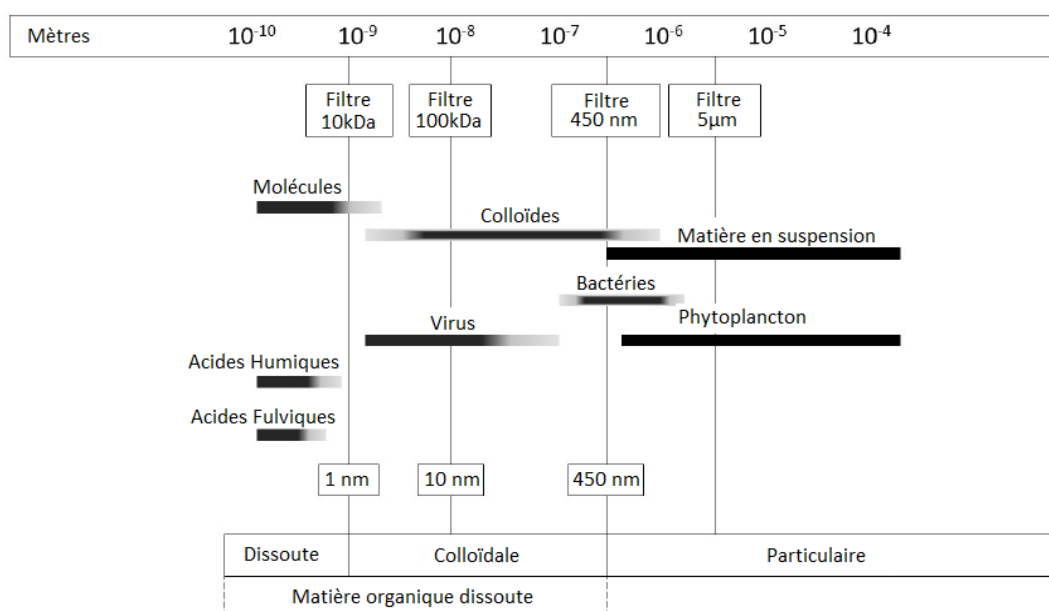


Figure 1 : Continuum de la taille de la matière organique dissoute dans les environnements aquatiques (d'après Aiken et al., 2011)

Dans les systèmes aquatiques continentaux, la MOD naturelle peut présenter diverses origines: on désigne comme « aquagénique » (ou autochtone), la MOD issue de la production phytoplanctonique et microbienne au sein de la colonne d'eau (Ludwig, 1997). *A contrario*, la MOD dite « pédogénique » (ou allochtone) renvoie aux apports terrigènes de carbone organique issus du lessivage des sols et des plantes terrestres (Spitzzy et Leenheer, 1991).

La MOD est qualifiée « d'anthropique » lorsque celle-ci est issue des rejets urbains traités ou non (industriels/domestiques/agricoles) ou encore des eaux de ruissellements ayant été en contact avec des surfaces soumises aux pressions humaines (sites pollués, décharges, surfaces imperméabilisées, zone agricoles avec pesticides) (Labanowski, 2004). Il a été démontré, qu'en raison de l'intensification de la pression urbaine, les apports grandissants de cette MOD anthropique dégradent la qualité des cours d'eau en aval des agglomérations (Pernet-Coudrier, 2008). Ceux-ci impactent alors la composition de la MOD présente, ainsi que la répartition des micropolluants dans les milieux aquatiques (Matar, 2012 ; Tusseau-Vuillemin et al., 2007 ; Soares,

2016). Des phénomènes d'eutrophisations des eaux de surfaces sont également observés, via l'augmentation de ces apports externes de nutriments dans les cours d'eau (Imai et al., 2002).

1.2. Composition de la matière organique dissoute

La MOD d'origine naturelle se différencie de la MOD d'origine anthropique de par l'origine des molécules la constituant, ainsi que des processus qui l'ont affectée (dégradation, agglomération, biodégradation, etc.) (Pernet-Coudrier, 2008). De ce fait, les propriétés physico-chimiques et la composition de la MOD varient selon sa provenance et sa période d'étude (De Perre, 2009). Il est admis que la MOD peut être divisée en deux groupes de composés tels que les substances humiques (SH) et les substances non-humiques (SNH) (Schnitzer et Khan, 1972).

1.2.1. Substances humiques

Les SH sont des macromolécules organiques, complexes, considérées comme biochimiquement stables de par leur résistance à l'action des microorganismes (Buffle, 1988). Elles sont une composante majeure de la matière organique naturelle (MON) des sols, systèmes aquatiques de surface, sédiments et tourbières. Elles sont principalement composées d'acides carboxyliques, d'alcools, de groupes phénoliques, carbonyles, hydroxyles, méthoxyles et aminés (Thurman, 1985, Perdue et Ritchie, 2003). Leur source principale repose sur la polymérisation de matière organique fraîche et de composés issus de la dégradation de résidus de végétaux et d'animaux (Legube et al., 1983). Néanmoins, leur composition demeure encore à ce jour incomplète en raison de la complexité des phénomènes de formation de celles-ci (Hayes and Clapp, 2001 ; MacCarthy, 2001).

L'IHSS (International Humic Substances Society) définit de façon opérationnelle les SH comme étant la fraction de la matière organique retenue sur une résine macroporeuse de type XAD 8 (ester acrylique) spécifique des composés organiques de nature hydrophobes (HPO) acides (Leenheer, 1981). Les SH représentent entre 40 et 60 % du carbone organique dissous (COD) dans les systèmes aquatiques naturels de surface (Martin-Mousset *et al.*, 1997). Celles-ci étant des polyanions dont le degré d'ionisation dépend du pH du milieu, il est possible via l'acidification de cette fraction, de jouer sur leur solubilité et les subdiviser en trois groupes (Calace et al., 2007) :

- les acides humiques (AH) : précipitent pour des pH inférieurs à 2
- les acides fulviques (AF) : solubles pour tout pH
- les humines : insolubles indépendamment du pH

Les écarts de solubilités observés s'expliquent par les différences structurales entre les AH et AF. On notera néanmoins que cette classification est purement opérationnelle. Celle-ci ne résulte pas en une séparation de molécules individualisées mais donne des mélanges d'espèces possédant des propriétés similaires.

Les SH sont des macromolécules qui peuvent présenter une conformation linéaire ou enroulée en fonction de leurs propriétés et de la nature de la solution (Conte et Piccolo, 1999). Depuis les années 2000, la communauté scientifique s'accorde à dire que les AF ont généralement un poids moléculaire compris entre 500 et 2500 Da et les AH entre 5000 et 10 000 Da. Il ne s'agit donc pas de macromolécules ayant d'importantes masses moléculaires, mais d'objets relativement petits pouvant s'agréger entre eux par le biais d'interactions faibles (Baalousha et al., 2006; Piccolo, 2001; Swift, 1999).

Généralités et méthodes de caractérisation de la matière organique

Les AF sont constitués de petites molécules hydrophobes (HPO) composées de groupements acides qui maintiennent la macromolécule sous forme linéaire indépendamment du pH. Les AH comportent des composés hydrophobes stabilisés à pH neutre par des forces hydrophobes (Van der Waals, $\pi - \pi$ et CH - π). A pH acide, la conformation des AH augmente en taille jusqu'à la floculation, grâce à la formation de ponts hydrogènes intermoléculaires (Piccolo, 2001).

Les SH constituent un mélange de macromolécules portant une grande variété de groupements fonctionnels notamment des groupements azotés (amine primaire, imine, etc.), des groupements oxygénés aliphatiques (acides, aldéhydes, cétones, etc.) et des groupements oxygénés aromatiques (phénol, quinone, etc.). Ceux-ci présentent une large gamme de propriétés physico-chimiques qui conditionnent leur comportement géochimique (MacCarthy and Malcolm, 1989).

1.2.2. Substances non-humiques

Dans les milieux récepteurs, à l'inverse des substances humiques, les SNH sont des molécules généralement plus facilement dégradables de par leur faible poids moléculaire et leur caractère labile. Elles sont ainsi, relativement aisées à métaboliser/dégrader par les enzymes hydrolytiques produites par les microorganismes. Elles sont composées d'hydrates de carbone, protéines et acides aminés, lipides, tannins, lignines, terpénoïdes et acides organiques (Thurman, 1985).

L'IHSS caractérise les SNH comme étant la fraction de la MOD non retenue sur les résines XAD 8 à pH acide. Elles constituent donc les fractions hydrophiles (HPI) et transphiliques (TPI) de la MOD. De par sa difficulté d'analyse (extraction/purification), l'étude de cette fraction dans les milieux récepteurs fait l'objet d'un nombre réduit de publications à ce jour (Imai et al., 2000 ; Pernet-Coudrier, 2008 ; Matar 2012 ; Soares, 2016). Les travaux de Pernet-Coudrier (2008), ont démontré que la MOD issue des effluents urbains présentait des caractéristiques différentes des SH à savoir un fort pourcentage de MOD hydrophile et un faible degré d'aromaticité. La MOD d'origine urbaine présente également une plus grande diversité fonctionnelle que la MOD naturelle avec une teneur élevée en structures protéiques (Pernet-Coudrier et al., 2011b). Le Tableau 1 présente la liste des principaux constituants obtenus pour chaque fraction de la MOD séparée selon l'hydrophobicité.

Tableau 1 : Liste des principaux constituants de la MOD obtenus pour chaque fraction séparée selon l'hydrophobicité (adapté de Barber et al., 2001 et Imai et al., 2001)

Fraction selon l'hydrophobicité	Classe de composés
HPO acide	Substances humiques aquatiques (acides humiques et fulviques) ; acides carboxyliques (5-9 carbones) ; sulfonates d'alkylbenzène linéaires (LAS) et produits de dégradation des LAS.
HPO neutre	Hydrocarbures, alcools aliphatiques (> 5 carbones), amines, esters, cétones, aldéhydes ; acides carboxyliques aliphatiques et amines (> 9 carbones) ; amines et acides carboxyliques aromatiques (> 3 cycles) ; chlorophylle et pigments dérivés ; LAS ; agents azurants ; protéines et phospholipides.
HPO basique	Surfactants cationiques, protéines, simple et doubles cycles aromatiques (sauf pyridine).
HPI acide	Acides carboxyliques aliphatiques simples (< 5 carbones) ; acides carboxyliques polyfonctionnels ; produits de dégradation des LAS ; acides aminés et protéines.
HPI neutre	Amines aliphatiques (< 5 carbones), alcools, aldéhydes, esters, cétones ; alcools polyfonctionnels ; carbohydrates ; amides cycliques ; oligosaccharides et polysaccharides.
HPI basique	Amines aliphatiques (< 9 carbones) ; pyridine ; amino acides et protéines.

La MOD urbaine des eaux de rejets de STEU est composée majoritairement d'une fraction HPO acide pour 32 à 74 % du COD, alors que la fraction protéique correspond à 11 – 17 % de la MOD (Imai et al., 2000). Selon les analyses de Croué (2004) réalisées dans des eaux de rivière, la fraction TPI neutre correspond aussi à des structures protéiques caractérisant une origine biologique algale ou bactérienne fortement marquée au sein de cette fraction. Ces résultats sont en accord avec les travaux de caractérisations réalisés dans les rejets de station d'épuration des eaux usées et dans le milieu récepteur à l'aval de l'agglomération parisienne, présentant une MOD riche en fraction non humique (Louis et al., 2014 ; Matar, 2012a ; Pernet-Coudrier, 2008 ; Pernet-Coudrier et al., 2011b ; Varrault, 2011).

2. Caractérisation de la matière organique dissoute

La caractérisation des composés de la MOD demeure à ce jour incomplète même si de nombreuses techniques analytiques sont actuellement disponibles. Les paragraphes suivant décrivent brièvement ces différentes méthodologies.

2.1. Techniques d'isolations de la MOD

2.1.1. Fractionnement selon la polarité

Les concentrations en MOD observées dans les milieux aquatiques sont généralement faibles ($1\text{--}20\text{ mgL}^{-1}$) et peuvent être accompagnées d'une importante quantité de composés inorganiques ($\approx 35\text{ g de sel.L}^{-1}$ dans l'eau de mer), complexifiant l'analyse de la MOD (Minor et al., 2014). Pour y remédier, des méthodes de concentrations de la MOD ont été développées.

On pourra citer l'utilisation de phases stationnaires de type C18 (Simjouw et al., 2005) ou encore de résines de type Amberlites XAD (Stuermer et Harvey, 1977). Les phases stationnaires de type C18 retiennent les molécules apolaires avant élution dans une phase mobile organique. Les résines de types XAD sont les phases d'extractions solides les plus répandues pour l'extraction de la MOD. Ces résines sont composées de méthyl-méthacrylate ou de polymères en styrène-divinylbenzène. Leur composition présente une proportion variable de composés de nature aliphatiques vs aromatiques (Janos, 2003). Néanmoins, ce processus d'isolation est chronophage et expose les échantillons à des changements de pH extrêmes pouvant induire des modifications de la MOD.

2.1.2. Fractionnement selon la taille

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique de séparation très répandue reposant sur l'utilisation d'une colonne garnie de matériaux sous forme microporeux séparant les molécules selon leur taille. Les molécules de très grande taille sont exclues du garnissage et éluées en premier dans le volume mort. A l'inverse, les molécules de plus petites tailles pénètrent plus ou moins dans les pores pour être éluées plus tardivement (Nguyen, 2014).

D'autres méthodes ont alors été développées tels que l'ultrafiltration, l'osmose inverse ou encore le fractionnement par couplage flux-force. L'ultrafiltration est une méthode qui permet de retenir la MOD sur des membranes en fonction du seuil de coupure, pour de larges volumes d'eaux (Guéguen et al., 2002). Bien que cette technique conserve la structure des molécules organiques et ne nécessite pas de solvant, certains paramètres influencent la distribution de la MOD selon son poids moléculaire : le pH, la force ionique ou encore le type de membrane utilisée (Leenheer et Croué, 2003). Enfin, cette méthode permet uniquement d'extraire la portion de haut poids moléculaire de la MOD et dépend des procédures expérimentales et des équipements à disposition (Gustafsson et al., 1996).

L'osmose inverse est un processus similaire au procédé d'ultrafiltration car celui-ci repose également sur l'utilisation de membranes comportant un seuil de coupure défini. La principale différence entre ces deux processus repose sur la perméabilité de la membrane utilisée. Alors que l'ultrafiltration retient uniquement les fractions de haut poids moléculaire de la MOD (> 1000 Da) et laisse passer les sels inorganiques et les petites molécules au travers de la membrane (Minor et al., 2014), l'osmose inverse ne discrimine pas les tailles de MOD retenues. L'osmose inverse est une méthode imposant un gradient de pression à la solution qui résulte en un écoulement inverse au flux osmotique. Une variété de membranes et de seuils de coupures sont disponibles, permettant une meilleure sélectivité de rétention des composés de la MOD. Il est également possible de coupler les procédés d'osmoses inverses avec de l'électrodialyse dans l'objectif de diminuer la présence d'impuretés inorganiques (Koprivnjak et al., 2006).

Le fractionnement par couplage flux-force est une méthode de séparation en ligne basée sur un principe physique qui a lieu dans un canal de séparation sous l'effet d'un champ de force perpendiculaire au flux de déplacement des molécules (Parot, 2016). La nature de champs de force peut être diverse (électrique, thermique, etc.) et adaptable selon le type d'informations souhaitées (densité, masse molaire, etc.) et les sujets cibles de l'étude (Schimpf et al., 2000). Cette technique est capable de fractionner une large gamme de molécules allant de 0,1 nm à 100 μ m (Nilsson, 2013). Enfin, cette technique présente l'avantage de fractionner directement et en une seule fois des échantillons avec un large éventail de tailles sans nécessiter de préparations préalables. Cela présente un avantage majeur pour l'étude de la MOD qui est constituée de macromolécules, colloïdes, nanoparticules ou encore de divers agrégats (Parot, 2016).

Une fois isolée et fractionnée, la MOD peut être caractérisée selon différents techniques décrites dans le paragraphe suivant.

2.2. Techniques de caractérisation de la MOD

A l'heure actuelle de nombreuses méthodes de caractérisation de la matière organique sont disponibles en allant de l'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) à des techniques plus récentes telles que : la spectrométrie de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FT-ICR-MS), la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) homo et hétéro-corrélée multidimensionnelle (Nebbioso et Piccolo, 2013). La FT-ICR-MS permet la détection de composés organiques en haute résolution permettant ainsi d'augmenter le nombre de masses caractérisables constitutives de la MOD. Les résultats de ce type d'analyse peuvent être représentés sous forme de diagramme « Kendrick » (présentation des ratios m/z issues de séries homologues) ou de diagramme de « Van Krevelen » lorsque le ratio d'atomes O/C est représenté fonction du ratio H/C (Kim et al., 2004). Une des autres applications de cette méthode, est la définition d'un indice d'aromaticité permettant de distinguer les formulations empiriques des molécules sous forme aromatiques simples (> 0,5) des molécules sous forme aromatiques condensés (> 0,67) (Koch et Dittmar, 2006). L'utilisation de la spectroscopie de masse pour la caractérisation de la MOD comporte cependant quelques limitations. En effet, seul les composés ionisables peuvent être détectés. De plus l'ionisation de la MOD, plus particulièrement les substances humiques terrestres, relève d'un processus complexe d'une faible reproductivité. Ce phénomène est induit par la présence d'associations supramoléculaires inhomogènes qui peuvent être à l'origine d'interférences moléculaires (Peuravuori et al., 2007, Nebbioso et al., 2010).

La chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) couplée à la détection par ultraviolet (UV) est également utilisée pour analyser qualitativement et quantitativement la MOD (Her et al., 2003). D'autres couplages sont aussi possibles, tels qu'avec la spectroscopie RMN afin d'étudier la structure des fractions de la MOD obtenues. La spectroscopie RMN permet d'accéder à la structure moléculaire d'un composé cible. En présence d'un champ magnétique les noyaux des atomes de ^1H , ^{13}C , ^{15}N et ^{31}P peuvent subir une transition entre deux états de spin pour une fréquence radio définie par : la force du champ magnétique, les particules constitutives du nucléus et l'environnement chimique de l'atome cible (Minor et al., 2014).

La définition des rapports d'isotopie du carbone et de l'azote peut permettre d'apporter des informations sur les processus biogéochimiques ayant affecté la MOD ainsi que sur ses sources (végétaux de type terrestres ou aquatiques, type de photosynthèse, effet de la chaîne trophique, processus microbiens à l'œuvre). En effet, certains processus qui affectent la MO dans l'environnement induisent un fractionnement isotopique du carbone et l'azote

D'autres techniques telles que la pyrolyse couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (pyrolyse-GC-MS) (Dignac, 1998 ; Hatcher et al., 2001 ; Labanowski, 2004) et les méthodes de chromatographie en phase liquide couplées à la spectrométrie de masse (HPLC/MS, HPLC/MS/MS) (Reemtsma, 2001) permettent d'étudier la composition moléculaire de la MOD pour des composés à haut poids moléculaires (Dignac, 1998). Ces techniques sont très sensibles, mais aussi très lourdes à mettre en œuvre.

Ces méthodes analytiques sont souvent très riches en informations mais sont souvent très lourdes à mettre en œuvre et ne peuvent donc pas être implémentées *in situ*.

L'étude de la composition de la MOD via l'étude de ses propriétés optiques tels que la fluorescence se révèle être une méthode non destructrice et facile à mettre en œuvre, de plus en plus utilisée dans les milieux aquatiques naturels et des procédés épuratoires (Coble 2007 ; Fellman et al., 2010 ; Baghoth et al., 2011 ; Murphy et al., 2011 ; Gabor et al., 2014). Les paragraphes suivants présentent la théorie relative à la spectrométrie de fluorescence ainsi que les propriétés de fluorescence de la MOD.

2.3. Caractérisation de la MOD par spectrométrie de fluorescence

2.3.1. Le phénomène de fluorescence

La fluorescence est un phénomène qui survient lorsqu'un composé ayant auparavant été excité par absorption d'énergie issue d'une source lumineuse (type UV-Vis), présente la faculté plus ou moins prononcée de réémettre cette énergie sous forme de rayonnement. Celui-ci est émis de façon quasi instantanée, à une longueur d'onde (λ_{nm}) plus grande que celle de la lumière d'origine. Les différents phénomènes énergétiques auxquels une molécule peut être sujette sont illustrés dans la Figure 2 qui présente le diagramme de Jablonski. Les processus d'absorption et de fluorescence, de relaxation vibrationnelle ou encore la conversion interne de l'énergie d'émission généralement inférieure à l'énergie d'adsorption y sont présentés (Lakowicz et al., 2006).

Pour absorber dans l'UV-visible, une molécule doit contenir des doubles liaisons et d'électrons délocalisables tels que ceux associés à des atomes d'oxygène, de soufre, d'halogènes, ou encore à la présence de cycles aromatiques (McCarthy et Rice, 1985 ; Bloom et Leenheer, 1989).

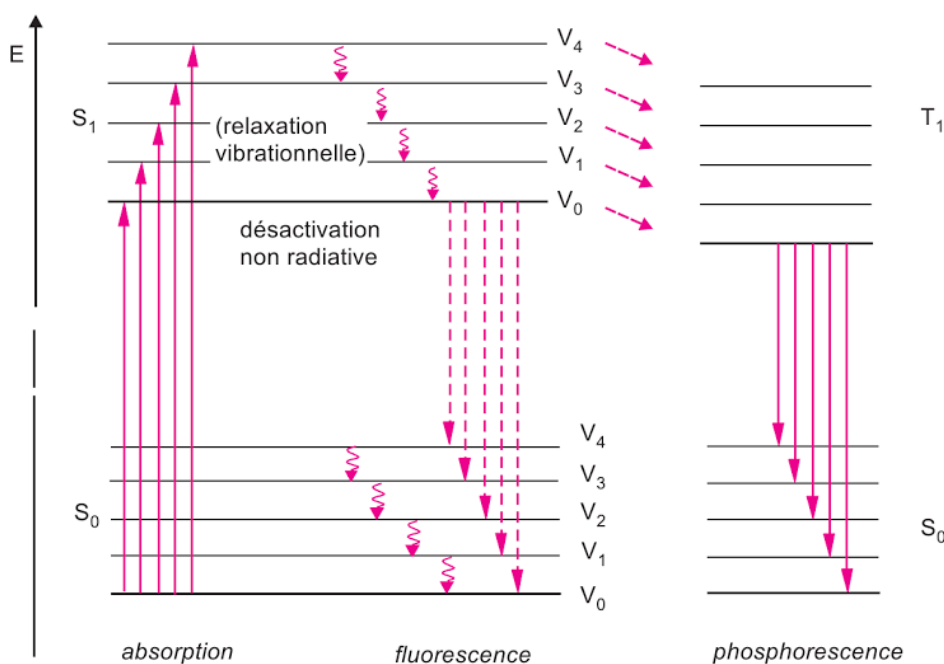


Figure 2 : Digramme de Jablonsky (d'après Rouessac et al., 2004)

Pour fluorescer, les molécules doivent être de nature aromatique ou poly-aromatique et comporter des fluorophores naturels (aminoacides, structures aromatiques, porphyrines, acides organiques) ou synthétiques de type rhodamine. On nommera ainsi fluorophore, toute molécule susceptible d'absorber l'énergie sous forme de photon à une longueur d'onde spécifique (excitation) et de la relaxer sous forme d'émission lumineuse spontanée à une longueur d'onde plus importante (avec moins d'énergie) dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet (Carstea et al., 2012). Ainsi la fluorescence peut se définir en deux étapes, l'absorption puis la réémission que nous décrivons plus en détails ci-après.

Après avoir été sujet à une excitation lumineuse, une molécule constitutive du composé (soluté) va absorber un photon qui va entraîner une transition électronique de l'état fondamental S_0 vers un état énergétique supérieur S_1 que l'on nomme « état excité ». La répartition de l'ensemble des électrons présents entre le composé et les molécules du solvant se rééquilibrent instantanément. En revanche, selon le principe de Franck Condon, la position des noyaux des atomes reste identique à celle observée à l'état fondamental S_0 . L'ensemble solvant-soluté se retrouvant alors déséquilibré, il tendra à évoluer vers une conformation plus stable de l'état électronique S_1 selon la relation suivante :

$$E = h \cdot \nu$$

Avec E : énergie h : constante de Planck ν : fréquence de lumière incidente

Ce phénomène de transition énergétique appelé absorption moléculaire, survient lorsqu'une molécule est exposée à un photon d'énergie égal à la différence d'énergie entre l'état initial et l'état excité d'une molécule. La longueur d'onde du maximum d'absorption moléculaire est déterminée par le degré de conjugaisons des doubles liaisons π . L'augmentation du nombre de doubles liaisons présente dans une molécule induit un décalage spectral du maximum d'absorption vers des niveaux énergies plus faibles, localisés à des longueurs d'ondes élevées (partie rouge du spectre du visible).

Généralités et méthodes de caractérisation de la matière organique

La quantité de lumière absorbée est proportionnelle à la concentration de la molécule absorbante en solution, comme l'illustre la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon * l * c = \log_{10}(I_0/I_t)$$

Avec :

A : Absorbance

l : longueur de la cuve (cm)

ε : Absorption molaire

c : Concentration (mol.L⁻¹)

I_t : Intensité transmise

I₀ : Intensité reçue

Dans un second temps, la désexcitation du complexe solvant-soluté peut suivre différents processus. La mise en place rapide (10⁻¹² s) de processus de conversions internes amènera les molécules à atteindre l'état Vo du niveau S₁ sans émissions de photons. D'autres phénomènes de conversions internes se produisent lorsque la molécule est excitée à des niveaux d'énergie électronique de singlets élevés (S₂ ou S₃). Schulman (1985) définit la structure moléculaire comme un facteur déterminant du type de désexcitation subit par une molécule lors de son retour à l'état fondamental. Ainsi, une molécule possédant d'importants degrés de rotations et de vibrations suivra plus favorablement le chemin de la désactivation thermique sans émettre de fluorescence.

A contrario, si ce niveau d'énergie présente une compatibilité avec le niveau fondamental S₀ initial, l'ensemble solvant-soluté peut y redescendre (10⁻¹¹ à 10⁻⁸ s) en suivant la loi de Stokes via l'émission de photons moins énergétiques, causant le phénomène de fluorescence. La relaxation par émission de lumière se produit toujours à partir de l'état électronique excité S₁, le plus bas d'une molécule (principe de Kasha). Pendant l'émission de fluorescence qui accompagne le retour à l'état initial, la molécule peut conserver une partie de l'énergie reçue sous forme d'énergie vibrationnelle. Cet excès d'énergie de vibration est dissipé par collisions ou autres processus non radiatifs baptisés mécanismes de relaxation vibrationnelle.

2.3.2. Intensité de fluorescence

Pour une longueur d'onde définie, l'intensité de fluorescence (I_f) est dépendant de nombreux facteurs : absorbance, concentration de fluorophores, le rendement quantique de la molécule cible ou encore des propriétés de la cellule de mesure (Persson et Webborg, 2001). L'intensité de fluorescence peut être définie selon la formule suivante :

$$I_f = 2,3 \times \phi_f \times I_0 \times \varepsilon \times l \times c$$

I_f : Intensité de fluorescence

I₀ : Intensité radiation excitatrice

ε : coefficient d'absorption molaire

C : concentration molaire

L : épaisseur de la cuve

ϕ_f : Rendement quantique de fluorescence

La concentration en molécules fluorescentes dans l'échantillon détermine l'intensité du rayonnement émis. Néanmoins, l'augmentation de I_f dans un échantillon peut être associée à la formation de nouveau matériel fluorescent mais peut aussi être le résultat de l'élimination d'une molécule responsable d'extinction de fluorescence (Saadi et al., 2006).

2.3.3. Rendement quantique

Lorsque les molécules organiques sont à l'état singulet, le rendement quantique définit la fraction d'énergie absorbée et réémise selon les différents mécanismes énergétiques tels que : la dissipation d'énergie sous forme de fluorescence, de phosphorescence ou encore de manière non radiative sans émission de lumière. Le rendement quantique est dépendant de la composition du fluorophore et de son environnement. Ainsi, la présence d'extincteur de fluorescence ou encore la formation d'excimère peut influencer le rendement quantique (Lakowicz, 2006).

La formule du rendement quantique de fluorescence (ϕ_f) est présentée ci-après :

$$(\phi_f) = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre photons absorbés}} = \frac{I_{\text{fluorescence}}}{I_{\text{absorbée}}}$$

Plus le rendement quantique est important, plus le composé sera fluorescent.

2.3.4. Diffusions de Raman, Rayleigh et Tyndall

La diffusion de Raman est issue de la diffusion inélastique de la lumière. Signifiant qu'il y'a eu perte d'énergie entre le rayonnement diffusé et le rayonnement incident. Il s'agit d'une manifestation optique des propriétés de l'eau (en solution aqueuse) issue de la rétrodiffusion du signal provenant de la vibration moléculaire de la liaison covalente O-H (Hudson et al., 2007). Celle-ci est propre au solvant utilisé tout en présentant une sensibilité réduite à la composition de l'échantillon (Gemma Spaak et al., 2014). De plus, la quantité d'énergie libérée lors du processus de désexcitation des molécules du solvant est répétable (perte d'énergie de l'eau 3600 cm^{-1}).

Cela signifie que les décalages de longueurs d'ondes d'intensités de fluorescences émises sont constants pour le solvant. Ainsi, la normalisation des intensités de fluorescence mesurées dans l'échantillon par l'intensité de fluorescence Raman (en une zone de longueurs d'onde donnée) mesuré dans le solvant de l'échantillon (ici l'eau) nous permettra de comparer des mesures réalisées sur différents appareils de spectrométrie de fluorescence.

La diffusion de Rayleigh est une diffusion élastique de la lumière causée par la réémission d'un photon à la même énergie que la lumière résultant de l'excitation (Andrade et al., 2013). La diffusion de Rayleigh sera alors observée aux mêmes longueurs d'ondes d'excitation et d'émission ($\lambda_{em} = \lambda_{ex}$). Les électrons des molécules vont vibrer à la même fréquence que la lumière incidente induisant l'absorption et l'émission de la lumière à la même énergie.

La diffusion de Tyndall se produit aussi à $\lambda_{em} = \lambda_{ex}$ mais provient de la réflexion du rayonnement incident par la fraction particulaire de l'échantillon. *A contrario*, les diffusions de Raman et Rayleigh sont issues des interactions entre la lumière et les molécules du solvant (Andrade et al., 2013). La Figure 3 illustre l'emplacement des différentes diffusions élastiques et inélastiques des photons couramment observées sur les spectres de fluorescence.

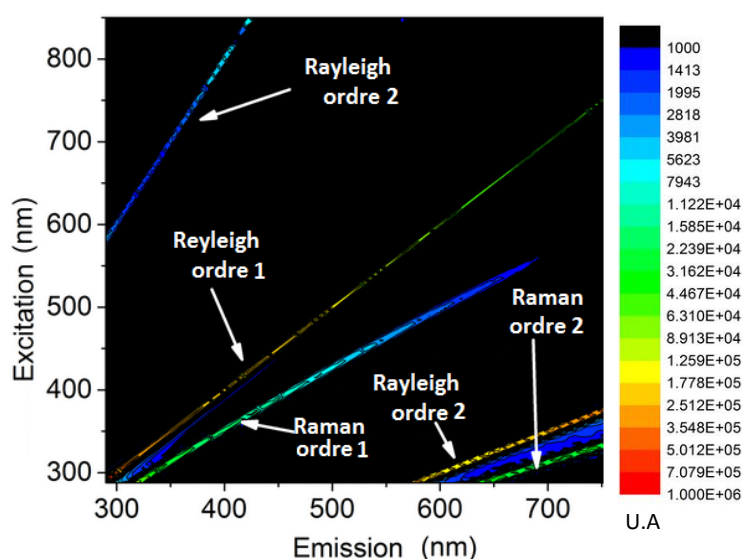


Figure 3 : Spectre 3D illustrant l'emplacement des diffusions de Raman et Rayleigh dans un échantillon d'eau ultrapure

Il existe deux ordres de diffusions. Le premier ordre est observé à la longueur d'onde pour laquelle l'échantillon est excité et le second au double de la longueur d'onde d'excitation.

2.3.5. Propriétés de la matière organique fluorescente

La matière organique comporte une fraction optiquement active capable d'absorber la lumière dans le spectre du visible (400-700 nm) et de l'ultra-violet (200-400 nm) que l'on regroupe sous le terme « matière organique chromophorique » (Blough et al., 1993 ; Korshin et al., 1997 ; Coble, 2007). L'absorption par cette fraction du carbone organique dissous est maximale dans l'ultraviolet et diminue jusqu'à une absorption proche de zéro dans la partie rouge du spectre (Blough et Del Vecchio, 2002 ; Twardowski et al., 2004 ; Hur et al., 2006). Un sous-ensemble de la matière organique chromophorique est défini comme « matière organique dissoute fluorescente », de par sa capacité à émettre de la fluorescence (Stedmon et Cory, 2014).

La spectrométrie de fluorescence permet de différencier les fractions de la MOD via la présence de fluorophores qui dépendent en grande partie des propriétés physico-chimiques intrinsèques de la MOD et de son environnement chimique (Hudson et al., 2008). En effet, pour une longueur d'onde d'excitation choisie, les spectres d'émissions de fluorescence présentent des variations associées aux paramètres physico-chimiques du milieu de l'échantillon (pH, salinité, température, etc.). Cela permet l'apport d'informations sur la composition de la MOD ou sur les transformations qu'elle subit (Weber, 1988 ; Vodacek et al., 1997).

Différentes méthodes de mesures de fluorescence sont disponibles :

- *La fluorescence d'émission simple* : l'intensité de fluorescence peut être acquise pour un couple de longueurs d'onde d'excitation-émission. Cette méthode peut aussi être appliquée pour obtenir un spectre de l'intensité de fluorescence mesurée sur une plage de longueurs d'onde d'émission pour une longueur d'onde d'excitation fixée. Cette approche est aussi valable pour l'acquisition d'un spectre d'absorption ou d'excitation pour une longueur d'onde d'émission fixée.
- *Fluorescence synchrone* : acquisition d'une intensité de fluorescence pour un écart fixe entre les longueurs d'onde d'émission et d'excitation. Les données d'émission sont présentées avec un décalage constant vis-à-vis des longueurs d'ondes d'excitations (ie., $\lambda + \Delta\lambda$).
- *Fluorescence en trois dimensions* : scan simultané des longueurs d'ondes d'excitation et d'émissions, résultant en une matrice d'excitation-émission de fluorescence en trois dimensions (3D-EEM).

Les variations de composition chimique et de structures moléculaires de la MOD peuvent être visualisées via la mesure de paramètres tels que l'intensité maximale de fluorescence (Coble, 1996), les ratios de fluorescence (Conmy et al., 2004 ; McKnight et al., 2001) ou encore la localisation des bandes d'excitation et d'émission permettant ainsi d'obtenir des informations sur la quantité, les sources et le caractère de la MOD (Stedmon et al., 2008 ; Goldman et al., 2012). Les différents fluorophores d'intérêts de la MOD sont présentés ci-après.

2.3.5.1. Fluorophores d'intérêts de la MOD

Les spectres de fluorescence contiennent les contributions simultanées de différents fluorophores, complexifiant leur identification (Vacher, 2004). Chaque molécule organique fluorescente (fluorophore) présente des spécificités propres se traduisant par : un couple de longueurs d'ondes d'excitation/émission (Ex-Em), une intensité de fluorescence maximale, un rendement quantique de fluorescence et une durée de vie de fluorescence propre. Ces maximums d'intensités de fluorescence observés ont été attribués à différents groupes de composés chimiques « types » constitutifs de la MOD. Cette identification a été réalisée par comparaison des propriétés de la fluorescence mesurée pour des composés standards présentant des propriétés optiques similaires (Henderson et al., 2009). On différencie alors les composés

fluorescents de « types » humiques, fulviques et protéiques (subdivisé en deux groupes tryptophane et tyrosine).

La première nomenclature de classification des fluorophores est celle de Coble (1996) : les bandes A et C pour les composés de type humiques, la bande B pour les composés protéiniques type tyrosine, la bande T pour les composés protéiniques de type tryptophane et enfin la bande M caractéristique des composés marins de type humique. Une nomenclature correspondante a également été introduite par Parlanti et al., (2000). La Figure 4 présente un exemple de l'emplacement de ces différents fluorophores sur un spectre de fluorescence 3D (matrice d'excitation-émission). Le Tableau 2 présente l'association des domaines de fluorescence pour chacun des composés de la MOD.

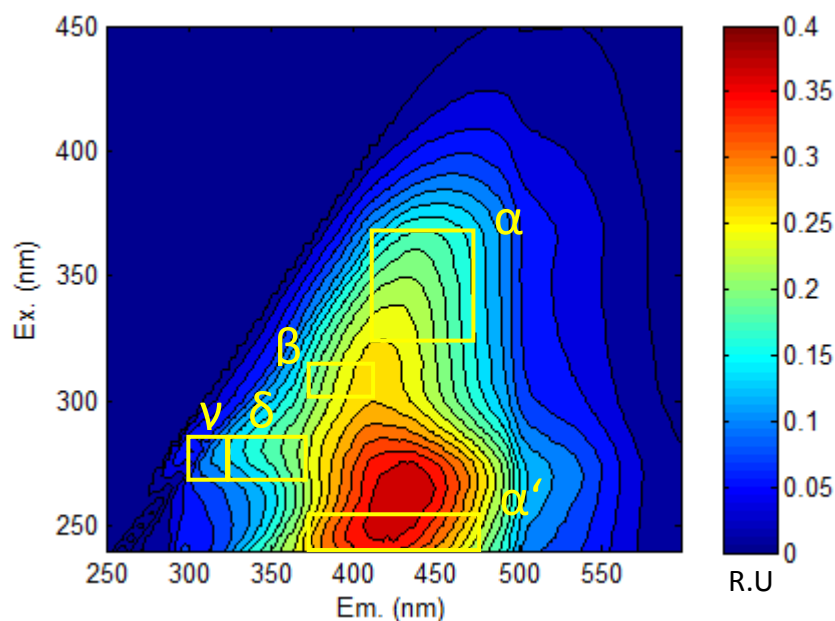


Figure 4 : Localisation des fluorophores de la MOD sur un spectre de fluorescence 3D d'eau de Seine (Choisy)

Tableau 2 : Localisation spectrale des fluorophores de la MOD dans les milieux récepteurs

Fluorophores (Coble, 1996)	Fluorophores (Parlanti et al., 2000)	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
A	α'	230 - 260	380 – 480	Substances type humiques + matériel plus récent
C	α	330 - 370	420 – 480	Substances type humiques
M	β	310 - 320	380 – 420	Matériel récent + composante biologique
B	γ	270 - 280	300 – 320	Tyrosine
T	δ	270 – 280	320 – 380	Tryptophane

2.3.5.1.1. Fluorescence des composés de type substances humiques

Les fluorophores C et A sont tous deux observés pour des spectres d'acides humiques et fulviques mais aussi dans les spectres d'échantillons issus des eaux du milieu récepteur (Sierra et al., 2005; Matar, 2012). Le fluorophore C est attribué aux substances humiques de type acides humiques. Il est observé pour des domaines de longueurs d'ondes comprises entre 330 - 370 nm d'excitation et 420 - 480 nm d'émission. Le fluorophore A est observé entre 230 - 260 nm d'excitation ainsi que 380 - 480 nm d'émission et est généralement associée aux substances humiques. Certaines études, telles que celles de Mounier et al., (1999) ou Baker et Spencer (2004) attribuent plus précisément cette bande aux composés de type acides fulviques.

Généralités et méthodes de caractérisation de la matière organique

Mobed et al., (1996), ont démontré que la zone de fluorescence des acides humiques se trouvait dans un domaine de longueur d'ondes d'excitation élevées en raison de la présence d'un nombre important de conjugaisons et de composantes aromatiques. A l'inverse, les acides fulviques fluorescent dans des domaines de longueurs d'ondes d'excitation plus faibles car ils présentent des groupements donneurs d'électrons. Cela explique le décalage d'intensité de fluorescence des acides humiques vers des longueurs d'ondes d'excitation plus élevées que pour les acides fulviques (Vacher, 2004). On reportera également que l'intensité de fluorescence des composés de types acides fulviques est en générale plus importante que celle des acides humiques issus d'une même origine. Les acides fulviques présentent une plus faible complexité moléculaire que les acides humiques, ainsi, ils sont moins sujet à des phénomènes d'extinction de fluorescence intramoléculaire (Chen et al., 2003).

Le fluorophore M est initialement associé au matériel de type substances humiques d'origine marine (Coble, 1996). Ses domaines de longueur d'onde sont compris entre 310 - 320 nm d'excitation et 380 - 420 nm d'émission. Ce fluorophore n'est pas facilement discernable à cause de l'importance du massif de fluorescence des composés de type substances humiques C (Vacher, 2004) et peut se présenter comme un épaulement de la fluorescence du fluorophore C. Parlanti et al (1997; 2002) relie ce fluorophore aux exsudats issus de la dégradation du phytoplancton et des micro-algues en milieu marin, témoignant d'une activité biologique *in situ*. D'autres études ont démontré la présence de ce fluorophore également dans les eaux douces (Huguet et al., 2010) et les rejets de station d'épuration des eaux usées (STEU) (Yamashita et Tanoue, 2003; Stedmon et al., 2007). Stedmon et al., (2005) associent ce fluorophore à de la MOD altérée par l'activité microbienne provenant d'une activité microbienne récente.

2.3.5.1.2. Fluorescence des composés de type protéique

La fluorescence associée aux protéines dans les milieux aquatiques est similaire à celle observée lors de l'analyse d'acides-amino standards en laboratoire (Determann et al., 1998 ; Yamashita et Tanoue, 2003 ; Reynolds, 2003) mais présente un décalage vers les courtes longueurs d'ondes d'émissions (Determann et al., 1998). Deux fluorophores caractéristiques des composés de types protéique et peptides ont été identifiés pour la MOD (Coble, 1996). Ils comprennent la fluorescence de trois aminoacides : le tryptophane, la tyrosine et la phénylalanine (Hudson et al., 2007). Cependant, aucune bande n'est attribuée aux composés de type phénylalanine en raison de son faible rendement quantique dix fois inférieur à celui de la tyrosine et du tryptophane, ce qui ne permet pas de la détecter dans les milieux aquatiques (Determann et al., 1994). La fluorescence de ces composés est due à la présence d'un cycle benzénique. On notera également que le tryptophane intègre en plus, un groupement indole. Ces fluorophores sont associés à l'activité biologique du milieu car leur intensité est dépendante de l'état de dégradation du matériel organique (Determann et al., 1998).

Le fluorophore B est associée à la tyrosine émettant pour 300 - 320 nm alors que le fluorophore T est associé au tryptophane pour une émission de 320 à 380 nm. Tous deux présentent une longueur d'onde d'excitation comprise entre 270 et 280 nm. Ces deux domaines spectraux étant très proches, leur interprétation est parfois difficile. Des effets de superposition de ces deux bandes ainsi que de possibles interférences avec la fluorescence des substances humiques peuvent survenir, complexifiant la distinction entre les composés de types tryptophane et tyrosine dans les milieux naturels (Vacher, 2004 ; Huguet, 2007).

2.3.5.2. Facteurs influençant le signal de fluorescence de la matière organique

Le signal de fluorescence émis par un fluorophore peut être altéré par différents facteurs. Des variations d'intensités de fluorescence ou encore des décalages d'intensités de fluorescence peuvent être observés. Un fluorophore présentera dans la majorité des cas, une longueur d'onde

d'excitation inférieure à sa longueur d'onde d'émission (Larsson et al., 2007). Le décalage entre la longueur d'onde d'excitation et d'émission se nomme « décalage de Stokes ». Un décalage vers des longueurs d'ondes élevées est dit « bathochromiques » (partie rouge du spectre UV-vis). Un décalage vers des longueurs d'ondes basses est nommé « hypsochromique » (partie bleue du spectre Uv-vis). Les facteurs induisant ces phénomènes sont décrits ci-après.

2.3.5.2.1. Effet du pH

Le pH d'une solution peut altérer le signal de fluorescence observé (Patel-Sorrentino et al., 2002). La protonation des groupes donneurs d'électrons (-OH, -NH₂) induit un décalage du maximum de fluorescence vers de basses longueurs d'ondes. *A contrario*, la protonation des groupes accepteurs d'électrons (-COOH) induit des décalages spectraux des intensités maximales de fluorescence vers des longueurs d'onde plus élevées (Reynolds et al., 2002 ; Sheng et al., 2006). Le pH altère la nature chimique d'un fluorophore en augmentant ou diminuant les possibilités de désexcitations par voie non radiative ou par phénomène de fluorescence. Patel-Sorrentino et al., (2002) ont également observé que l'intensité de fluorescence de la MOD d'eau de surface Amazoniennes augmentait avec le pH.

Spencer et al., (2007) ont observé l'influence du pH entre 2 et 10 pour 35 eaux de diverses origines. Ils ont identifié une plus forte influence du pH sur l'intensité de fluorescence observée pour les hauts et faibles pH.

2.3.5.2.2. Structure et poids moléculaire

Les acides humiques étant des composés aromatiques d'importants poids moléculaires, ils fluorescents dans des domaines de longueur d'ondes élevées (partie rouge du spectre UV-vis). A l'inverse, les composés de natures aliphatiques, types aminoacides ou acides aminés, fluorescent vers les longueurs d'ondes basses (partie bleu du spectre UV-vis). Si l'on observe une diminution du nombre de noyaux aromatiques (ex : suite à de la photodégradation), une décomposition des fractions condensés aromatiques ou des cassures de grosses molécules en petits fragments : un déplacement hypsochromique de l'intensité de fluorescence sera observé (Korshin et al., 1999). Inversement, on reliera l'augmentation du poids moléculaire avec un décalage bathochromique des maximums d'intensités (Lavaud, 2010).

La nature et la position des groupements liés aux noyaux aromatiques ainsi que leurs possibilités de substitutions influent également le signal de fluorescence observé (Valeur, 2002). La méconnaissance des structures de la MOD rend complexe l'association de changement de spectres de fluorescence à des structures moléculaires (Spencer et al., 2007b). En outre, les caractéristiques de fluorescence des composés hydrocarbonés aromatiques contenant plus d'un substituant sont difficiles à prédire (Valeur, 2002). Ainsi, toute généralisation doit être réalisée avec précaution.

La présence de groupes substituants donneurs d'électrons (-OH, -OR, -NH₂, -NR, -NR₂) augmentent le coefficient d'absorption molaire ce qui devrait augmenter la probabilité de fluorescence d'une molécule. On notera cependant que les caractéristiques d'excitation et d'émission des phénols et amines aromatiques sont pH dépendantes (voir partie effet du pH). A l'inverse, Les groupes substituant électroattracteurs (-COOH, -NO₂) réduisent la probabilité de fluorescence d'une molécule (Chen at al., 2002).

2.3.5.2.3. Phénomène d'extinction de fluorescence ou « quenching »

On nomme extinction de fluorescence ou « quenching », la diminution de l'intensité de fluorescence causée par des échanges énergétiques entre les molécules de l'échantillon. Ces échanges énergétiques peuvent être d'origine statique, dynamique ou issus d'effets de filtres internes.

L'extinction de fluorescence statique survient lors de la formation de complexes intermoléculaires avec d'autres molécules du milieu. La molécule fluorescente ainsi complexée, ne peut plus émettre de la fluorescence. Esteves da Silva et al., (1998) ont observé une diminution de l'intensité de fluorescence d'acides fulviques une fois celle-ci complexée avec des métaux (Cu^{2+} , Fe^{3+} , etc.).

L'extinction de fluorescence dynamique se produit lorsque l'état excité d'une molécule est désactivé par contact ou collision avec d'autres molécules de l'échantillon. Son processus de désexcitation est alors non-radiatif et sans altération du fluorophore. L'agitation des molécules favorise ce type de désexcitation (Wehry et al., 1973). Ce phénomène peut être observé lorsque la température augmente (Lakowicz, 2006). Baker et al., (2005) ont démontré que différents fluorophores étudiés présentaient des variations d'intensités de fluorescence différentes en fonction de la température. Cette étude a aussi présenté des évolutions différentes de l'intensité de fluorescence de composés type tryptophane entre des eaux usées de station d'épuration traitées ou non, pour des mesures à température croissante. Au-delà des variations de températures, la viscosité du milieu influence également les possibilités de collisions de molécules causant des variations de la fluorescence (Valeur, 2002).

L'effet de filtre interne est la résultante d'une perte ou diminution du signal de fluorescence pour des matrices de forte densité optique ou présentant une grande turbidité (Lakowicz, 2006). En effet, les photons émis ou incidents de la matière organique peuvent être absorbés par les molécules les plus proches du faisceau lumineux. Les molécules les plus éloignées ne peuvent ainsi pas fluorescer, faussant alors l'intensité de fluorescence mesurée. L'effet de filtre n'est pas dépendant de la concentration de fluorophores mais dépend essentiellement de la section efficace d'absorption de l'échantillon (Reynolds, 2003). Afin d'y remédier, il est d'usage de diluer l'échantillon afin d'avoir une absorbance UV inférieure à $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour une excitation à 254 nm et garder la linéarité de l'absorbance en fonction de la concentration (Loi Beer-Lambert) (Valeur, 2002). Mais la dilution peut induire des contaminations ou des modifications physicochimiques (ex: stabilité colloïdale de la MO) modifiant les propriétés de fluorescence de l'échantillon (Luciani et al., 2013). La dilution peut aussi provoquer des modification de pH qui doivent être prises en compte lors des analyses (Andrade et al., 2013).

2.4. Méthodes d'interprétation des spectres de fluorescence

Les dernières avancées technologiques permettent désormais le scan simultané des longueurs d'ondes d'excitation et d'émissions, résultant en une matrice d'excitation-émission de fluorescence en trois dimensions (3D-EEM) (Baker et al., 2003). Cette méthode est la plus couramment utilisée à ce jour et présente différentes méthodologies d'interprétation présentées ci-après.

➤ « peak-picking »

Le « peak-picking » est la méthode la plus couramment utilisée pour l'interprétation de données de fluorescence. Cette catégorisation regroupe un ensemble de techniques d'identifications de fluorophores. La première méthode de « peak-picking » se base sur un simple relevé de l'emplacement des maxima de fluorescence observés sans préconception de leur localisation. Leur emplacement est par la suite réattribué à la fluorescence de composés fluorescents dans des zones de fluorescences similaires, issues de la littérature (Tableau 2).

Néanmoins cette méthode chronophage n'est pas recommandée pour plus de 20 échantillons et n'est pas à l'abri d'erreurs d'interprétations humaines. La seconde méthode de « peak-picking » consiste en l'extraction des intensités maximales de fluorescence mesurées soit dans une zone (ex : Figure 4) ou à un couple d'excitation-émission de fluorescence prédéfini d'après la littérature (Tableau 2).

Néanmoins, bien que ce type d'approche soit simple d'application, celle-ci peut induire des erreurs d'interprétations si aucune étude préalable de compatibilité des pics de fluorescence appliqués n'est réalisée. En effet, la majorité de ces pics prédéfinis ont été identifiés pour des matrices du milieu récepteur qui peuvent présenter, par exemple, des caractéristiques différentes des fluorophores observés dans la matrice analysée (ex : eaux de STEU). Ce type d'approche doit ainsi être appliqué avec précaution pour toute autre matrice que celle du milieu récepteur, afin d'éviter de passer outre la présence de fluorophores présents en dehors de zones prédéfinies ou présentant des caractéristiques trop éloignées de celles des fluorophores du milieu récepteur.

➤ *Fluorescence excitation-emission matrix regional integration*

Chen et al (2003) ont proposé d'intégrer un volume de fluorescence total pour cinq zones de fluorescences du spectre attribuées à différents types de MOD qui couvrent l'intégralité du spectre mesuré. Celles-ci sont présentées dans la Figure 5.

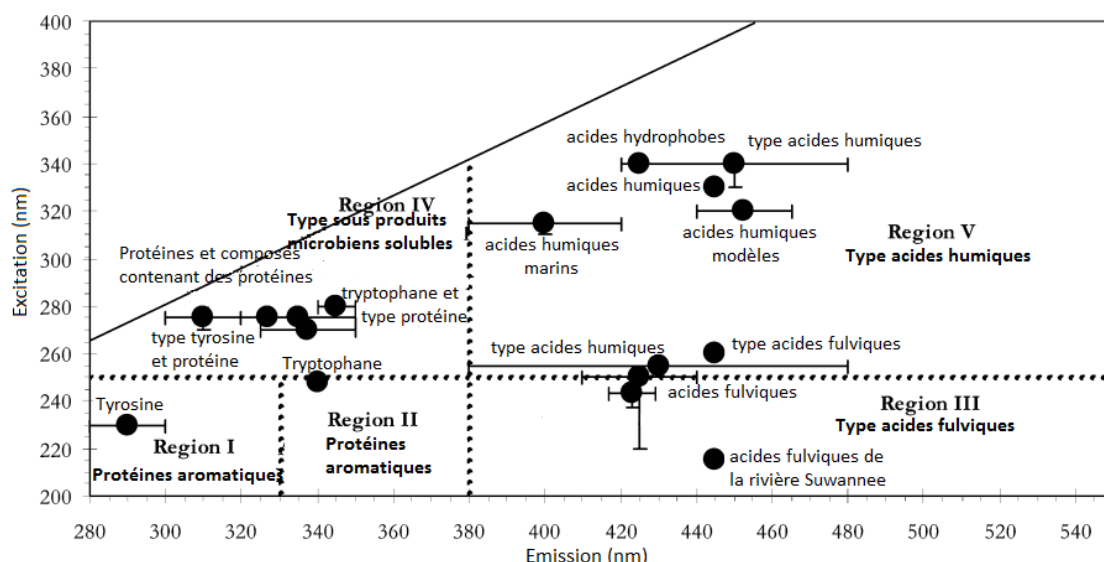


Figure 5 : Emplacement des cinq régions de fluorescence ainsi que l'emplacement des composés fluorescents observés d'après Chen et al., 2003

Bien que cette approche présente l'avantage de couvrir l'ensemble du spectre de fluorescence analysé à l'inverse du « peak-picking », celle-ci demeure une approche prédéfinie qui peut ne pas être adaptée à tous les types d'échantillons.

➤ *Les approches de décomposition basées sur des statistiques*

L'ensemble des approches précédentes présentent l'inconvénient de reposer sur l'application de fluorophores préalablement identifiés dans les milieux naturels/récepteurs. Dans l'optique de ne pas omettre de pics de fluorescence et de mieux étudier la fluorescence de pics de caractéristiques d'échantillons de diverses origines, de nouvelles approches de traitements ont été proposées. En se basant sur des techniques statistiques adaptées, des algorithmes de décompositions des spectres de fluorescence en trois dimensions ont été développés. Les plus courantes sont le PARALLEL FACTOR analysis (PARAFAC) (Bro, 1998, 1997 ; Stedmon et al., 2003, Stedmon et Bro, 2008), le self organizing map (SOM) (Bierozza et al., 2009; H.Yu et al., 2014; Cuss et al., 2014; Cuss et Guéguen, 2015), ou encore le partial last squares régression (Bierozza et al., 2012).

Généralités et méthodes de caractérisation de la matière organique

PARAFAC est, à ce jour, l'algorithme de traitement le plus couramment utilisé pour définir le nombre de fluorophores, leurs intensités de fluorescence ainsi que les allures spectrales des spectres d'excitation-émissions des composantes (ou groupements de fluorophores) indépendantes identifiées dans l'échantillon. Les caractéristiques de cette méthodologie sont décrites dans la partie A-II.1.1.2.2.3.3. Ainsi, ces méthodes permettent de procéder à une seconde approche, plus précise et fine des spectres d'EEM de la MOD dans les milieux aquatiques de diverses nature pour de grands jeux de données.

Conclusion

De nombreuses techniques analytiques sont disponibles pour analyser finement la MOD des milieux aquatiques. Néanmoins, celles-ci sont chronophages et ne peuvent pas être implémentées en ligne dans les milieux aquatiques naturels ou procédés de traitements des eaux. La spectrométrie de fluorescence 3D est une technique innovante de caractérisation de la MOD regroupant toutes les caractéristiques souhaitées pour une application de ce type.

Les différents fluorophores de la MOD présentent des caractéristiques qui leur sont propres qui permettent de les relier à différents groupes/familles de molécules fluorescentes. Ainsi selon son origine et les conditions du milieu, la MOD pourra présenter des caractéristiques de fluorescence qui lui sont propres.

De nombreuses techniques de traitement des spectres de fluorescence 3D sont disponibles pour étudier finement les signatures de fluorescence de la MOD de différentes origines. Néanmoins, l'ensemble des fluorophores définis et utilisés actuellement pour ces méthodes sont spécifiques du milieu récepteur. De plus, celles-ci ne permettent pas d'explorer l'ensemble des informations disponibles dans les EEM. La transposition de ces fluorophores pour l'étude de la MOD de station d'épuration des eaux usées (STEU) n'est pas forcément adaptée. Afin d'étudier des applications de cette méthodologie dans les eaux usées de STEU, des recherches faisant appel à l'utilisation d'algorithmes de décomposition du signal de fluorescence sont nécessaires (ex : PARAFAC). Celles-ci permettront d'apporter des connaissances sur les fluorophores STEU spécifiques. On pourrait ainsi envisager des applications de suivi en ligne de la qualité et quantité de MOD fluorescente en entrée de STEU ou au long de la filière épuratoire ou encore estimer l'impact des rejets d'origine urbaine dans le milieu naturel.

L'ensemble de ces applications fond l'objet de ce manuscrit. La partie A présente les applications de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD des eaux usées en STEU. La partie B présente les applications de la spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux récepteurs aquatiques.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la matière organique dissoute dans les eaux de stations d’épuration des eaux usées

« The world of fluorescence is a world of beautiful color. In the darkness all the ordinary colors of our daylight world disappear. Only the intensely glowing hues of fluorescent substances touched by the ultraviolet beam shine out with striking clarity »

Sterling Gleason, 1960

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Introduction

Depuis que les eaux usées sont traitées, la caractérisation de celles-ci est devenue un aspect incontournable pour le dimensionnement, l’optimisation et la gestion des procédés épuratoires. En parallèle du développement des STEU, de nouvelles méthodes de caractérisations de la matière organique ont été développées. En effet, depuis de nombreuses années, la gestion des eaux de STEU est basée sur la mesure de la DCO et la DBO₅.

Afin d’atteindre les objectifs de traitement et de préservations des milieux imposés par la réglementation, il est important de disposer d’outils de contrôles rapides. Or la plupart des procédures de suivis actuelles sont chronophages et nécessitent une analyse en laboratoire. La temporalité de ces analyses ne permet donc pas de réaliser des prises de décisions efficaces au vu des faibles temps de séjours des eaux usées dans les infrastructures de traitement.

Le traitement biologique est une étape clef du processus épuratoire, car celle-ci présente les abattements les plus importants de la charge carbonée des eaux usées. Connaître la quantité de matière organique biodégradable disponible en entrée de cette étape permettrait de réaliser des économies conséquentes en termes de réactifs chimiques (méthanol) ou encore d’énergie (pompage, aération). Pour ce faire, une meilleure caractérisation des qualités et quantités de matière organique est nécessaire.

La spectrométrie de fluorescence 3D est une méthode de caractérisation rapide et simple de la matière organique. Cependant celle-ci est habituellement utilisée dans le milieu naturel et est encore peu utilisée pour caractériser les eaux usées de station d’épuration (STEU).

Après une synthèse bibliographique qui fait l’objet du premier chapitre, cette partie sera divisée en trois volets :

- Le **chapitre II** porte sur l’étude des caractéristiques de fluorescence de la matière organique des eaux usées d’entrée de STEU. Cette approche fera appel à un algorithme de décomposition afin de définir ces fluorophores. Une étude des propriétés physicochimiques et de la biodégradabilité des fluorophores de la matière organique des eaux brutes de STEU y est également présentée.
- Le **chapitre III** aborde le potentiel de prédiction de paramètres globaux (DCO, DBO₅, etc.) par spectrométrie de fluorescence 3D dans les eaux brutes de six STEU parisiennes.
- Le **chapitre IV** présente le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour suivre l’évolution des fluorophores des eaux brutes au long de la filière de traitement épuratoire des eaux usées. Deux cas d’études réalisés pour les STEU de *Seine Centre* et *Seine Grésillons* y sont reportés.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La littérature fait état de nombreuses études portant sur l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence pour analyser la MOD dans les milieux naturels. Ce n'est que récemment que la MOD d'origine anthropique fait l'objet de telles investigations. La spectrométrie de fluorescence est désormais utilisée de façon croissante dans les eaux de STEU, notamment pour l'étude des phénomènes de colmatages ou encore comme outil de suivi des performances d'abattement des différentes étapes de traitement. Néanmoins, à ce jour, très peu d'études portent sur la caractérisation de la MOD par spectrométrie de fluorescence en amont de ces traitements épuratoires. Une meilleure connaissance de la composition et des dynamiques de la MOD fluorescente des eaux usées en entrée de STEU (eaux brutes) permettrait d'optimiser les performances et la gestion de l'ensemble des traitements de la filière épuratoire. Cette problématique est l'objet de cette partie.

1. Généralités sur les eaux usées

Les eaux usées sont définies par l'article 2 de la directive 91/271/CEE du 21 mai 1991 sur le traitement des eaux résiduaires urbaines (ERU) comme « *les eaux ménagères usées ou le mélange des eaux ménagères usées avec des eaux industrielles usées et/ou des eaux de ruissellement* ». Les eaux domestiques y sont définies comme « *les eaux usées provenant des établissements et services résidentiels et produites essentiellement par le métabolisme humain et les activités ménagères* ». Les eaux industrielles sont quant à elles « *toutes les eaux usées provenant de locaux utilisés à des fins commerciales ou industrielles, autres que les eaux ménagères usées et les eaux de ruissellement* ». Ainsi, les eaux usées présentent un large spectre de contaminants, dont la composition est origine dépendante (domestiques, industrielles, agriculture).

Sans traitement préalable, le rejet de ces eaux usées dans l'environnement aquatique aurait des impacts significatifs sur les milieux récepteurs. En effet, le traitement des eaux usées joue un rôle essentiel pour la protection des populations (prévention sanitaire), de la faune et la flore aquatique, mais aussi des ressources en eau. Pour ce faire, la directive sur le traitement des ERU (Directive 91/271/CEE) fait obligation aux agglomérations de l'Union européenne de collecter et de traiter leurs eaux urbaines résiduaires. La collecte de ces eaux peut être réalisée selon deux types de réseaux : séparatif ou unitaire. Les réseaux unitaires collectent les eaux pluviales (après ruissellements en zone urbaine) ainsi que les eaux usées d'origines domestiques et industrielles sans distinction. A l'inverse, les réseaux séparatifs collectent et transportent les eaux pluviales séparément des eaux domestiques et industrielles.

De nombreux facteurs influencent la composition des eaux usées en entrée de STEU (eaux brutes), tels que : l'occupation des sols du bassin versant, le nombre d'habitants raccordés au réseau, le type de réseau (unitaire ou séparatif) ainsi que sa longueur ou encore l'heure de la journée (Reynolds et Ahmad, 1997). Les variations qualitatives et quantitatives des eaux brutes peuvent être également la résultante de la dynamique des paramètres suivants : la pluviométrie et le pourcentage d'imperméabilisation des sols (si réseau unitaire), la température, les dynamiques d'activités des populations résidentes, la présence de rejets industriels (traités ou non) ou la durée de transit des eaux dans le réseau (Butler et al., 1995).

La MOD des eaux brutes est composée d'un mélange complexe qui reste encore difficilement caractérisable, tant sa composition est bassin versant dépendante. La MOD des eaux usées est généralement constituée de protéines, carbohydrates, lipides, surfactants organiques, acides

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

nucléiques et acides gras volatils (Carstea et al., 2016). Quelques études proposent de caractériser à l’échelle moléculaire la MOD dans les eaux usées comme l’illustre le Tableau 3.

Tableau 3 : Composition chimique de la MOD des eaux usées domestiques obtenues pour différentes STEU

Localisation	COD (mg/L)	Cellulose (%)	Carbohydrates (%)	Protéines (%)	Lipides (%)	Autres (%)	Indéfini (%)	Références
Nagoya, Japon	446	5	15	38	N.D	N.D	42	Jenkins, (2013)
Shanghai, Chine	304	N.D	11	12	N.D	21*	56	Huang et al (2010)
Compiègne, France	967	N.D	17	20	8	N.D	54	Dignac et al., (2000)

*pourcentage de fibres (cellulose, hemicellulose et lignine)

La review d’Ellis (2004) propose également une composition générale des eaux usées domestiques incomplète avec : 50 % de protéines, 14 % de carbohydrates et 10 % de graisses et huiles. Enfin, d’après Nguyen et al.(1994), d’autres composés d’origine anthropique, tels que les surfactants organiques et micropolluants, peuvent représenter 5 ± 10 % du COT des eaux usées.

Le fractionnement des substances organiques en différentes classes de biodégradabilité reste la principale méthode de caractérisation des fractions organiques des eaux usées (Henze et al., 1992). La composition chimique de la MO des eaux usées reste rarement étudiée face aux méthodes d’analyses conventionnelles telles que, la demande biochimique en oxygène (DBO) ou encore la demande chimique en oxygène (DCO).

A ce jour, ces méthodes sont utilisées pour piloter les processus de traitements (ex : quantité de MO dégradable), mais aussi comme indicateurs de performances épuratoires des STEU vis-à-vis de la réglementation. Cependant ces méthodes (ex : DBO, DCO, COT) sont chronophages (2h à plusieurs jours) et ne sont pas transposables *in situ* pour des mesures en temps réel. Cela empêche de réaliser une rétroaction efficace sur les procédés de traitements des STEU (ex : ajouts de réactifs, pompage, aération).

A l’inverse, la spectrométrie de fluorescence 3D est un outil rapide de plus en plus utilisé pour des applications de caractérisations de la MOD en STEU, et ce, même si celui-ci ne permet d’accéder qu’à des familles de composés fluorescents regroupés en fluorophores « types » et non à une composition exacte des molécules en présence.

La Figure 6, présente un exemple de spectre de fluorescence d’eaux usées d’entrée de STEU. Celui-ci est tiré d’une étude de H.Yu et al., (2013) sur la STEU de Gaobeidian localisée au sud de la ville de Beijing en Chine traitant des eaux d’origines domestiques et industrielles ($1\ 000\ 000\ m^3.j^{-1}$). Les spectres de fluorescence des eaux usées en entrée de station d’épuration sont en général caractérisés par la prédominance de composés fluorescents de type tryptophane/acides aminés (Pics T₁ et T₂) et tyrosine (B₂). Des composés de type substances humiques (Pics A et C) sont également observés, mais présentent une intensité plus faible (H.Yu et al., 2013 ; Bridgeman et al., 2013 ; Riopel et al., 2014; Yang et al., 2014). Cette interprétation, basée sur l’approche par pics de fluorescence, permet d’obtenir une première lecture du spectre de fluorescence.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

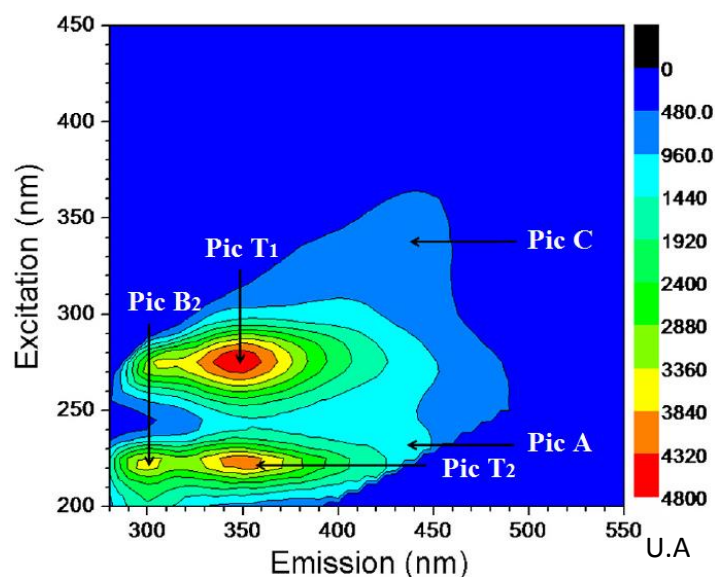


Figure 6 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'eaux usées en entrée d'une STEU, en unité arbitraire (U.A) (d'après H.Yu et al., 2013)

Cependant, une compréhension plus fine de cette signature est nécessaire afin de prédire l'évolution de ces fluorophores au long de la filière épuratoire et de pouvoir optimiser le traitement de la MOD. Par exemple, l'identification de fluorophores représentatifs de la MOD biodégradable des eaux brutes de STEU permettrait d'obtenir rapidement le potentiel de biodégradabilité de ces matrices et d'optimiser la filière de traitement biologique en temps réel.

Outre le devenir de ces fluorophores, l'étude de cette signature de fluorescence permet dans une certaine mesure de caractériser l'origine de la MOD des eaux brutes. En effet, celle-ci présentera différents fluorophores selon les caractéristiques du bassin versant étudié (réseau unitaire vs séparatif, présence d'industries, etc.). Les paragraphes suivants regroupent les caractéristiques des eaux usées domestiques, industrielles et pluviales ainsi que des exemples de typologies de fluorescences associées.

1.1. Fluorescence des eaux usées domestiques

Les eaux domestiques constituent l'ensemble des eaux usées rejetées par un particulier. Celles-ci comprennent les eaux noires (ou eaux-vannes) issues des toilettes, ainsi que les eaux grises (Zedek, 2016). Les eaux grises peuvent être décomposées en deux classes selon leur composition en graisses et matières organiques (Friedler, 2004) : les eaux grises dites « légères » regroupant les eaux de laveries (lavabos, douches, bains, lave-linges) et les eaux grises « chargées » issues des eaux de cuisines (lave-vaisselle, vaisselles manuelles, etc.).

D'après Edwin et al., 2014, l'étude des eaux usées domestiques issues d'une population donnée permet d'observer de manière précise son niveau de vie et ses habitudes : alimentation, santé et hygiène des populations (résidus médicamenteux/drogue/produits de soins corporels) ou encore présence d'appareils ménagers (lave-vaisselles, lave-linges). En France, selon les sources étudiées (regroupées dans le Tableau 4), chaque habitant consomme entre 120 et 200 L d'eau par jour.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Tableau 4 : Volume d’eau consommé par habitant et par jour suivant les utilisations en France (en L/j/habitant)

Utilisation	CIEAU ^a (2012)	Eau de Paris ^b (2013)	SEDIF ^c (2013)	Deshayes (2015)
Douche/bain	49	46,8	57-78	46,8
Toilettes	25	24	30-40	24
Lave-linge	25	14,4	18-24	14,4
Vaisselle et lave-vaisselle	12	-	15-20	12
Jardin	8	-	9-12	n.d
Préparation repas	9	12	9-12	12
Eau de boisson	1	1,2	1,5-2	1,2
Autres utilisations	8	21,6	9-12	n.d
Lavage de sols	-	-	-	0,53
Lavabo	-	-	-	7,2
Total	137	120	150-200	120

a: www.cieau.com, b: www.eaudeparis.fr, c: www.sedif.com, n.d : non défini

Les douches et bains représentent en moyenne 39 % de la consommation d’eau par habitant par jour. Suivent les toilettes ou eaux-vannes (20 %), les lave-linges (12 %), les eaux de préparation des repas (10 %) puis les eaux de vaisselle (tous types 10 %). A ces usages sont associés des produits de consommation de la vie courante apportant des composés d’origine anthropique dans les eaux usées domestiques. On citera notamment les produits d’entretien ménagers qui contiennent principalement des détergents, savons, parfums, conservateurs, colorants et désinfectants (Eriksson et al., 2002). Les eaux de cuisine sont composées de lipides (graisses et huiles), glucides simples et complexes, protéines, thé ou encore café. On dénombrera aussi, la présence de shampoings, savons, conservateurs pour les eaux de bains et de douches. Enfin les eaux de lave-linge contiennent des détergents, enzymes, agents blanchissants, parfums et conservateurs (Eriksson et al., 2002; Bajpai et Tyagi, 2007).

Bien que la répartition des volumes d’eau utilisés par habitant soit documentée (CIEAU, 2012 ; Eau de Paris, 2013 ; SEDIF, 2013 ; Deshayes, 2015), il demeure encore complexe de définir des pourcentages/quantités d’utilisation des produits de ménage et d’hygiène par personne, tant les formulations des produits vendus ainsi que les habitudes de consommation de chacun sont diversifiées.

A notre connaissance, il n’existe pas d’études sur les propriétés de fluorescences de chacune des eaux issues de ces usages. La littérature fait néanmoins, état de la présence de composés fluorescents nommés « agents azurants optiques » ($\lambda_{ex-em} = 300 - 400/400 - 500$ nm) dans les eaux usées domestiques (Poiger et al., 1996). Développées dans les années 1930, ces molécules ont été utilisées pour la première fois dans les lessives détergentes après la Seconde Guerre mondiale (Boving et al., 2004).

Encore aujourd’hui, les agents azurants sont introduits dans la plupart des lessives vendues à l’échelle mondiale (Gilpin et Devane, 2003). Leur présence au sein des lessives détergentes sert principalement à améliorer ou restaurer la blancheur du linge au cours du lavage : une fois liée aux tissus, la fluorescence bleue des agents azurants compense la légère teinte jaunâtre du coton faisant paraître le tissu blanc (Poiger et al., 1996). La famille des stilbènes compose la plus grosse part du marché mondial (75 %) avec notamment les dérivés de distyrylbiphényles (DSBP) et de diaminstilbènes (DAS-1 et le DAS-2) (Kramer et al., 1996). Les structures de ces deux familles sont présentées dans la Figure 7.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

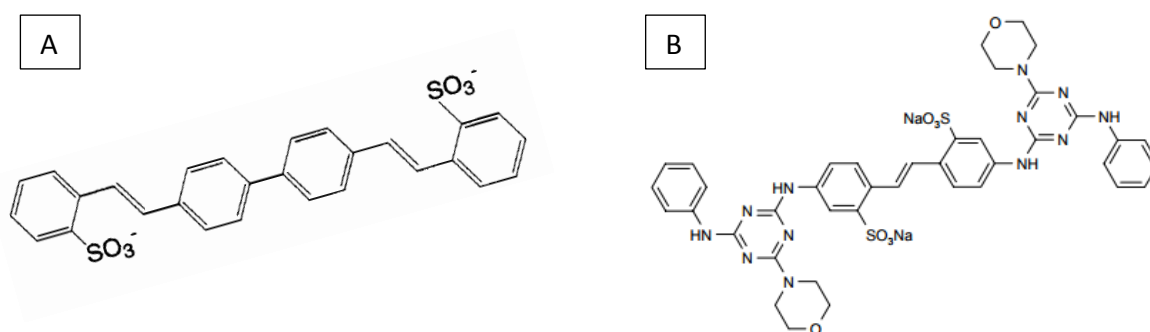


Figure 7 : Structure du [A] 4,4'-bis(2-sulfostyryl)biphenyl (DSBP) ; [B] Disodium 4,4'-bis[[4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazin-2-yl]amino]stilbene-2,2'-disulfonate (DAS-1)

Cependant, la composition exacte des agents azurants présents dans la formulation des détergents varie selon le fabricant et le pays d'utilisation (Poiger et al., 1998). D'après une étude réalisée par Stoll et al., (1997), ces molécules constituent une faible fraction des lessives d'environ 0,15 % de la masse. Gilpin et Devane (2003) ont identifié que la concentration des agents azurants présents dans les détergents pouvait fluctuer entre 0 et 0,3 % du poids total. De plus, selon le type de détergent utilisé, sa composition, la qualité des tissus ou encore les températures de lavages employées, des quantités variables d'agents azurants (20 à 95 %) finissent par se retrouver réellement fixées sur les tissus durant le processus de lavage, le reste étant rejeté dans les réseaux d'assainissement (Kramer et al., 1996).

L'étude de Hayashi et al., (2002), a mis en évidence des concentrations d'agents azurants solubles comprises de 11,1 à 21,9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DSBP et des concentrations de 2,9 à 8,2 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pour le DAS-1 dans les eaux usées d'entrée de 4 STEU Tokyoïtes. Ces composés étant faiblement biodégradables, les traitements biologiques des STEU ne permettent pas de les éliminer efficacement (Poiger et al., 1998). En effet, l'abattement des agents azurants par les STEU peut varier de 15 à 62 % pour le DSBP et de 15 à 79 % pour le DAS-1 via adsorption sur la biomasse des boues activés, et ce, malgré leur affinité pour la phase soluble de par la présence de groupements sulfoniques dans leur structure chimique (Hayashi et al., 2002). Ainsi les concentrations en sortie de STEU et en rivière sont généralement de l'ordre du $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Poiger et al., 1998 ; Stoll et al., 1997 ; Hayashi et al., 2002 ; Hayakawa et al., 2005).

L'impact des agents azurants en termes d'écotoxicologie est défini comme « non toxique » selon l'INERIS. Cette classification a été définie au vu des faibles concentrations relevées dans les milieux aquatiques, généralement inférieures aux concentrations létales mesurées pour les algues (41,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et poissons (50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Une fois rejetés dans les eaux de surfaces, les agents azurants finissent par être photo-chimiquement dégradés par la lumière naturelle (Kramer et al., 1996; Hayakawa et al., 2007; Assaad et al., 2014).

L'analyse de ces composés par fluorescence en rivière ou en STEU présente cependant quelques difficultés. Celles-ci sont dues à la proximité/superposition des domaines d'excitation-émission ($\lambda_{\text{ex-em}} = 300 - 400/400 - 500 \text{ nm}$) des agents azurants avec ceux de la MOD de type substances humiques ($\lambda_{\text{ex-em}} = 330 - 450/420 - 480 \text{ nm}$) abondamment présente en rivière mais également en STEU. Pour illustrer cela, un exemple de spectre de fluorescence du DSBP dans de l'eau ultra pure est présenté Figure 8 d'après une étude réalisée par Mostofa et al., (2013). Ce composé présente deux pics de fluorescence avec un maximum de fluorescence (pic W) localisé à $\lambda_{\text{ex-em}} = 350/436 \text{ nm}$ et un pic (A) mineur à $\lambda_{\text{ex-em}} = 235-265/435-445 \text{ nm}$.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

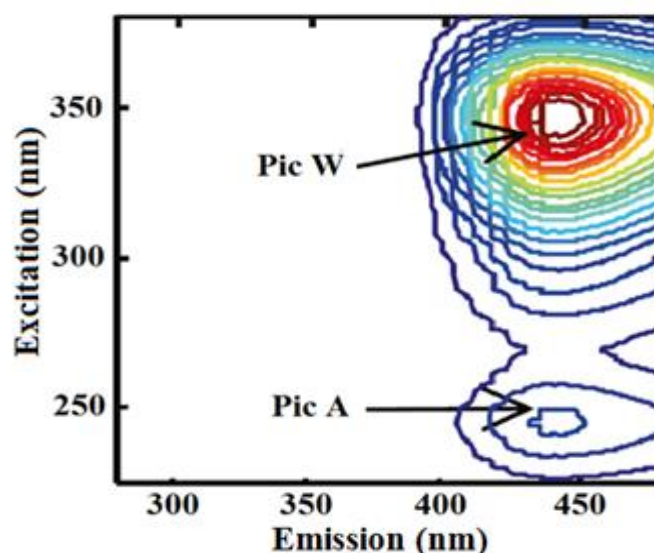


Figure 8 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'un agent azurant, le DSBP dans de l'eau ultra pure (d'après Mostofa et al., 2013)

Outre les eaux grises, les eaux domestiques sont également constituées d'eaux-vannes (ou eaux noires). D'après Larsen et al., (2013) elles sont issues des toilettes (w.c.) et sont la combinaison des eaux « jaunes » (urines) et eaux « marrons » (fèces et papiers toilettes). Le mélange de ces deux eaux ainsi que du papier toilette utilisé (qui peut aussi contenir des agents azurants) est ensuite évacué par chasses d'eau permettant de transporter ces éléments des toilettes vers les réseaux d'assainissement. La review de Rose et al., (2015) regroupe les informations existantes sur la composition moyenne des fèces et urines pour un total de 95 études réalisées sur l'ensemble du globe.

Les fèces sont constituées d'aliments non digérés et d'aliments réfractaires aux processus de digestion humaine. Elles contiennent également des constituants sécrétés par les parois intestinales ainsi que des bactéries spécifiques ou non de la flore intestinale (mortes ou vivantes). Les fèces ont un pH moyen de 6,7 et sont composées à 75 % d'eau (Rose et al., 2015). Les 25 % restants sont des composés solides constitués entre 84 et 93 % de composés organiques (Bai et Wang, 2011).

La biomasse bactérienne représente le principal composant de la fraction organique des fèces, pour 25 à 54 % de matières sèches (Guyton et Hall, 2000). La fraction organique des fèces contient également 2 à 25 % de protéines ou de composés azotés (Volk et Rummel, 1987). On notera aussi que 50 % de la biomasse bactérienne est de nature protéique. Enfin, la fraction organique des fèces est composée à 25 % de carbohydrates et fibres non digérées, ainsi que de 2 % de graisses non digérées. Les concentrations observées pour ces composés seront fonction des régimes alimentaires et de la santé des populations étudiées. En effet, la masse sèche des fèces peut augmenter d'un facteur deux pour les pays pauvres (consommation de fibres élevée) en comparaison avec les pays riches (consommations de fibres faible). La masse sèche moyenne des fèces observée dans l'étude de Rose et al., (2015) est de 128 g/habitant/jours pour 116 individus issus de pays et de niveaux sociaux différents.

Les cycles de défécation humaine font l'objet de très peu d'études. Heaton et al., (1992) a étudié les fréquences de défécation d'une population de 838 hommes et 1059 femmes en Angleterre sur 24h. La majorité des défécations (61 % femmes, 59% hommes) se produisent le matin (06h00-10h00). Un autre pic de défécation est observé en fin de journée en 17h00 et 18h00. Celui-ci est

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

lié à l'heure du diner britannique. Enfin quelques défécations sont observées la nuit entre 1h00 et 5h00 du matin (Heaton et al., 1992). On notera ainsi que les fréquences de défécations sont liées aux habitudes des populations étudiées.

A notre connaissance, aucune étude sur la fluorescence intrinsèque (sans ajouts de sondes fluorescentes) des fèces humaines n'est répertoriée. Les études de fluorescence des fèces actuelles sont réalisées en médecine et comportent des étapes d'extraction chimiques de molécules cibles ou utilisent des fluorophores extrinsèques.

Les urines sont composées de 91 à 96 % d'eaux (Heinonen-Tanski et al., 2007). Le reste est constitué de sels inorganiques, urée, composés organiques et sels d'ammonium (Putnam, 1971). Les urines ont un pH moyen de 6 et contiennent de l'azote, du phosphore et du potassium. L'azote constitue 50 % de la fraction solide organique totale. Les volumes et compositions d'urines produites par personne dépendent des capacités physiques d'excrétions, des conditions environnementales et des quantités d'eaux, sels et protéines ingérées (Garrow et al., 1993). La masse solide d'urine totale est en moyenne de 59 g/habitant/jour (Rose et al., 2015).

Les variations diurnes de productions d'urine ne sont pas souvent étudiées. Hineno et al., (1994) ont défini pour un groupe contrôle constitué de 15 personnes en bonne santé que : 60% du total d'urine excrétée par jour était observé entre 09h00 et 21h00, alors que les 40% restant étaient émis entre 21h00 et 09h00 (Hineno et al., 1994).

La spectrométrie de fluorescence a été appliquée à l'étude des urines en médecine par exemple pour la détection de composés métabolites traceurs de cancers (Masilamani et al., 2012; Zvarik et al., 2013). Un exemple de spectre de fluorescence d'urine non diluée d'un individu sain est présenté Figure 9.

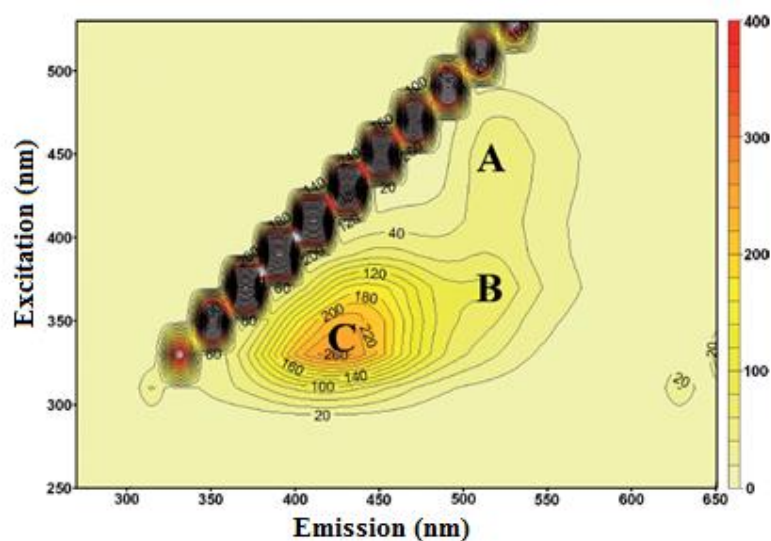


Figure 9 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'urine non diluée d'un individu sain en unité arbitraire (U.A) (d'après Zvarik et al., 2013)

Zvarik et al., (2013), ont identifié trois pics de fluorescences nommés ici A, B et C. Le pic C présente l'intensité de fluorescence la plus importante du spectre. Ils ont associé sa fluorescence ($\lambda_{\text{ex-em}} = 330/420 \text{ nm}$) à différents fluorophores spécifiques des urines tels que l'acide pyridoxique ou encore l'acide urique, la xanthine et l'acide hydroxy-anthranilique. Les pics A et B semblent être associés à la présence de flavines ($\lambda_{\text{ex-em}} = 370 (440)/540 \text{ nm}$). On notera cependant que la fluorescence du pic B est influencée par l'importance de l'intensité de fluorescence du pic C et de

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

ses métabolites. Ce qui ne permet pas d’utiliser la fluorescence du pic B pour la quantification des flavines dans l’urine sans décomposition préalable du spectre.

1.2. Fluorescence des eaux industrielles

L’article 11 de la directive ERU n°91/271/CEE du 21 mai 1991 impose que « *le rejet d’eaux industrielles usées dans les systèmes de collecte et les stations d’épuration des eaux urbaines résiduaires fasse l’objet de réglementations préalables et/ou d’autorisations spécifiques de la part des autorités compétentes ou des organes appropriés* ». La délivrance de ces autorisations est néanmoins industrie spécifique et des études de caractérisations de ces eaux peuvent être entreprises afin d’étudier les impacts potentiels de ces matrices sur l’efficacité de traitement des STEU (ex : risques inhibiteurs de l’activité bactérienne). Seules quelques études ont utilisé la spectrométrie de fluorescence pour caractériser la MO présente dans ce type de matrice. Un échantillon des spectres obtenus par type d’industrie est présenté ci-après.

Louvet et al., (2013) se sont intéressés à la signature de fluorescence des eaux usées d’un abattoir de bétail. Ce type de matrice présente des résidus de sang, graisses animales et fèces comme première source de matière organique. La Figure 10 présente un exemple de signature spectrale de cette matrice.

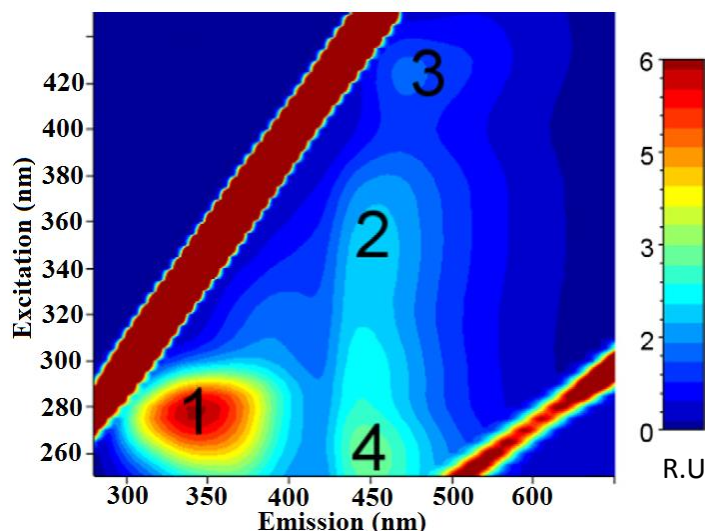


Figure 10 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d’eaux usées d’abattoir (d’après Louvet et al., 2013)

Quatre pics de fluorescence γ sont observés classés de 1 à 4. La fluorescence du pic 1 ($\lambda_{ex-em} = 260 - 290/300 - 375$ nm) est relative aux composés de type tryptophane et serait ici liée à l’albumine et l’hémoglobine. Le pic 2 ($\lambda_{ex-em} = 320 - 370/410 - 460$ nm) lié à la fluorescence des composés de type substances humiques est associé à la présence d’albumine de sérum bovin. Le pic 3 ($\lambda_{ex-em} = 400 - 440/450 - 510$ nm) est spécifique des eaux usées d’abattoir, il indique la présence de métalloporphyrines. Enfin le pic 4 ($\lambda_{ex-em} = 250/460$ nm) présente une fluorescence de type substances humiques.

Janhom et al., 2009 ont étudié le signal de fluorescence des eaux usées de deux brasseries thaïlandaises produisant de la bière brune. Un exemple de spectre de fluorescence 3D d’eaux usées caractéristiques d’une usine de production de bières brunes est présenté dans la Figure 11.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

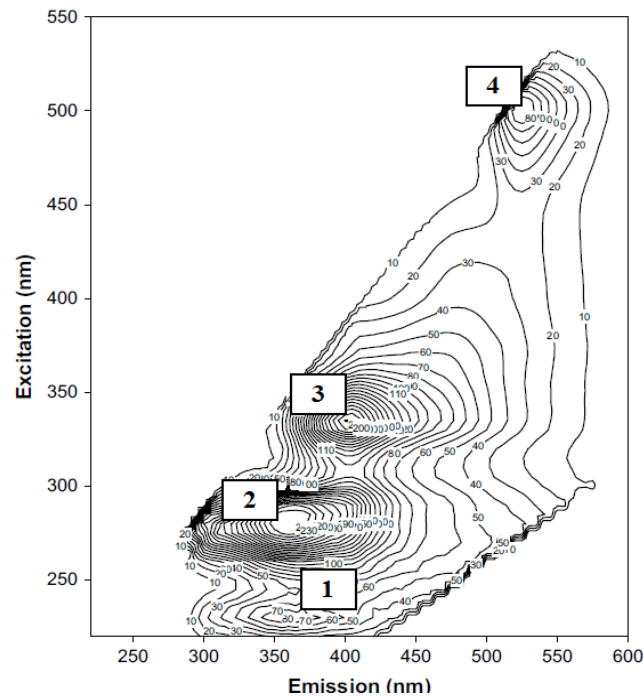


Figure 11 : Exemple de spectre de fluorescence 3D d'eaux usées d'une brasserie de bière brune (en unité quinine sulfate) (d'après Janhom et al., 2009)

Il présente la fluorescence de composés de type tryptophane pour les pic 1 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 230/365$ nm) et pic 2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 285/365$ nm), la fluorescence de type substances humiques pour le pic 3 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 335 - 355/405 - 465$ nm). Enfin, le pic 4 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 500/525$ nm) n'a pas été répertorié dans d'autres études.

L'industrie du textile utilise des teintures et d'autres composés chimiques pour le traitement des tissus lors de son processus de fabrication. Un exemple de spectre de fluorescence d'un effluent d'une industrie de production textile en Chine est présenté Figure 12 (Q.Wu et al., 2016).

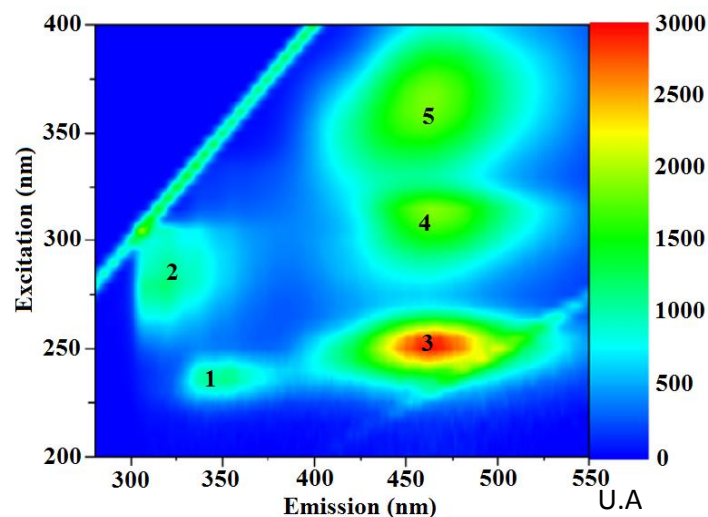


Figure 12 : Exemple de spectre de fluorescence d'une eau usée d'une industrie textile chinoise (d'après Q.Wu et al., 2016)

Les auteurs y ont observé cinq pics de fluorescence. Les pics 1 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 230/340$ nm) et 2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 280/325$ nm) fluorescent dans la zone des composés de type protéique, mais ont été reliés à des dérivés de l'aniline. Enfin, les pics 3 à 5 présentent la même longueur d'onde d'émission (460 nm) avec trois pics d'excitations différentes (pic 3 : 250 ; pic 4 : 310 ; pic 5 : 365 nm). Ceux-ci

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

fluorescent dans la zone des composés de types substances humiques, mais sont en réalité liés à la nature de l'effluent textile plutôt qu'à la définition réelle de substances humiques issues des sols. Les auteurs ont proposé de relier cette fluorescence à la présence de composés dérivés des groupements azo aromatiques contenus dans les pigments.

L'étude de Ciputra et al. (2010), présente un exemple de spectre d'un effluent d'une industrie papetière australienne après traitement biologique (Figure 13).

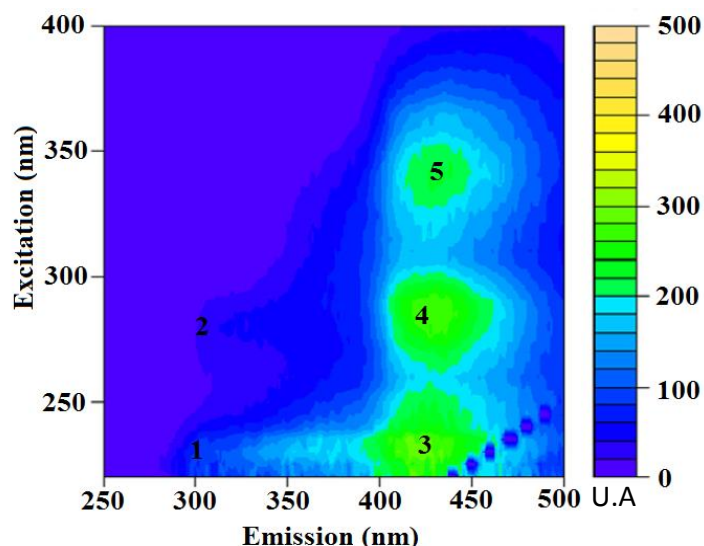


Figure 13 : Exemple de spectre de fluorescence d'un effluent biologiquement traité d'une industrie papetière (d'après Ciputra et al., 2010)

Les auteurs ont observé cinq pics de fluorescence. Les pics 1 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 230/300$ nm) et 2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 280/300$ nm) sont liés à des composants de type protéique. Les pics 3 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 230/400 - 500$ nm) et 5 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 320 - 330/410 - 450$ nm) sont liés à des composés fluorescents de type substances humiques. Le pic 4 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 290/426$ nm) pourrait être issu des produits chimiques ajoutés lors de la fabrication du papier ou encore être un dérivé de type lignine.

Malgré l'utilisation grandissante de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser les eaux d'origines industrielles, de nombreux efforts de caractérisation restent encore à réaliser afin d'obtenir des cartographies complètes de ces matrices. Les eaux usées des hôpitaux, industries agroalimentaires, industries électroniques ou autres types d'industries doivent encore être caractérisées. Cela permettrait de mieux connaître les fluorophores qui leur sont propres et de prévoir leurs impacts sur le signal de fluorescence des eaux usées en entrée de STEU.

1.3. Fluorescence des eaux pluviales/ruissellements

Eau pluviale est le nom que l'on donne à l'eau de pluie après qu'elle a touché le sol ou une surface construite ou naturelle, susceptible de l'intercepter ou de la récupérer (toiture, terrasse, arbre, etc.). Ces eaux peuvent constituer la cause de pollutions importantes des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. L'eau de pluie se charge d'impuretés au contact de l'air (fumées industrielles), puis, en ruisselant, se charge des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds, etc.) (Gromaire, 1998). Lorsque le système d'assainissement est dit « unitaire », les eaux pluviales sont mêlées aux eaux usées domestiques à l'inverse des réseaux dits « séparatifs ». Ainsi, pour les réseaux unitaires, en cas de fortes précipitations, les contraintes de préservation des installations d'épuration peuvent imposer un déversement de ce mélange très pollué dans le milieu naturel.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

A ce jour, un nombre réduit d’études ont suivi ce type de phénomène en entrée de STEU par spectrométrie de fluorescence. Les études précurseurs de ce type de suivi portent principalement sur l’étude des impacts du ruissellement urbain sur le type de MOD fluorescente dans les réseaux de collectes. L’étude de H.Chen et al., (2017) est une des rares études à avoir utilisé la spectrométrie de fluorescence pour étudier les dynamiques de variations qualitatives de la MOD induite par la survenue d’épisodes de ruissellements de surface en zone urbanisée dans le réseau de collecte. La Figure 14 présente l’évolution temporelle (toutes les 25 minutes) du spectre de fluorescence des eaux issues d’un réseau unitaire et d’un réseau séparatif localisés dans deux zones urbanisées de Shanghai (Chine) pour deux événements pluvieux d’intensités similaires (moyenne de 26 mm) survenus en mai 2015.

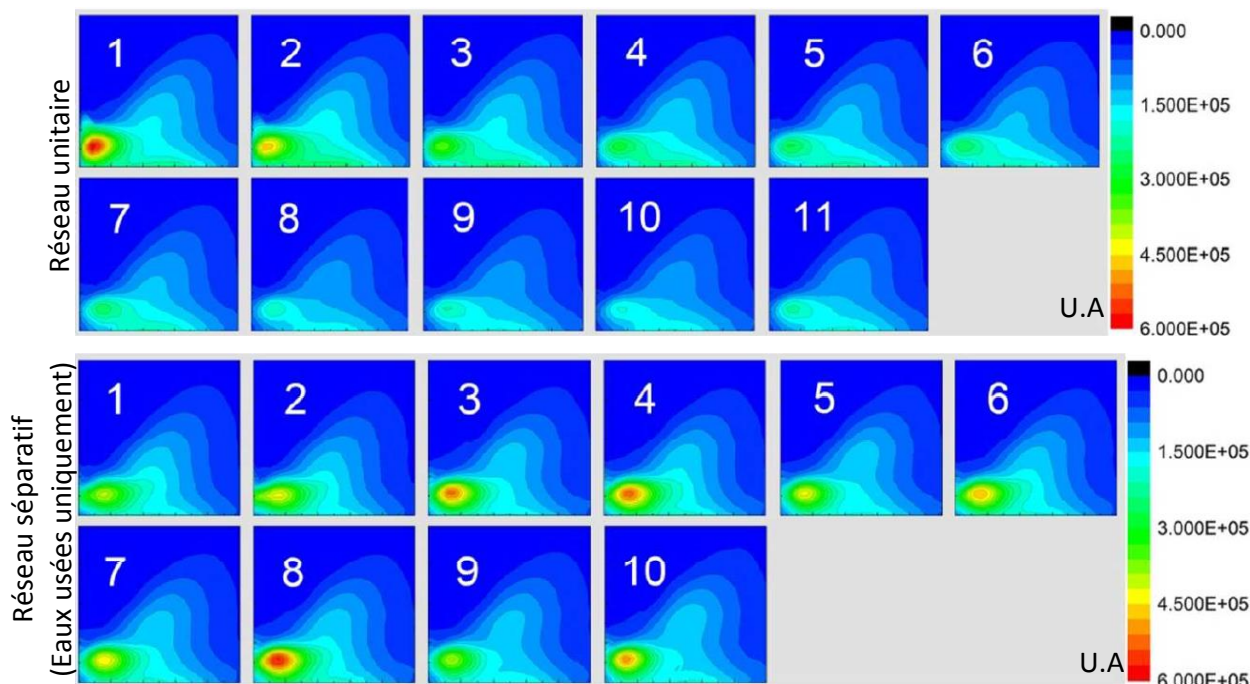


Figure 14 : Evolution de la typologie de fluorescence des eaux issues d’un réseau unitaire et d’un réseau séparatif localisés dans deux zones urbanisées de Shanghai (Chine) pour deux événements pluvieux d’intensités similaires (moyenne de 26mm) survenus en mai 2015 prélevés toutes les 15 minutes (spectres issus de H.Chen et al., 2017).

Ceux-ci ont ainsi pu mettre en évidence l’effet de « premiers flots » dans le réseau unitaire par observation d’une intensité de fluorescence de type protéique plus importante en début de l’évènement qu’en fin de suivi. À l’inverse, la signature de fluorescence de l’eau usée issue du réseau séparatif ne présente pas la même dynamique. L’intensité de fluorescence présente de faibles variations sur l’ensemble du suivi car il n’y a pas d’effet ni de premier flot au début de l’évènement, ni de dilution ensuite des eaux usées.

La spectrométrie de fluorescence a été également utilisée pour mesurer les quantités de micropolluants présents dans les eaux de ruissellement de chaussées comme par exemple la présence d’hydrocarbures aromatiques polycycliques. Néanmoins, le signal de fluorescence de ces composés en entrée de STEU est très faible à cause la concentration à l’état de trace de ces composés et leur signal de fluorescence peut par conséquent être noyé par la présence d’autres composés fluorescents (Huang et al., 2010).

Ces études ont démontré la pertinence de l’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser les eaux usées, quelles que soient leurs origines. Cela permet d’apporter des éléments de compréhension sur la composition de la MOD fluorescente dans les eaux usées en entrée de STEU. Néanmoins, certains polluants tels que les hydrocarbures aromatiques

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

polycycliques, agents azurants ou encore médicaments présentent des domaines de fluorescences superposés à ceux des fluorophores principaux de la MOD et sont difficilement observables. Ainsi l’utilisation d’algorithme de décomposition spectrale permettrait d’identifier plus finement les composés fluorescents des eaux usées en entrée de STEU. Outre la caractérisation des influents de STEU, la spectrométrie de fluorescence peut également être utilisée pour suivre l’évolution de la MOD le long de la filière épuratoire de traitement des eaux usées comme le présente la partie suivante.

2. Evolution de la signature de fluorescence de la MOD au long des filières épuratoires de STEU

Le contexte réglementaire du domaine du traitement des eaux résiduaires urbaines a largement évolué ces deux dernières décennies en présentant un accroissement significatif des exigences sur la qualité des eaux rendues au milieu récepteur. La restauration du bon état physico-chimique des masses d’eaux superficielles nécessite une limitation des apports en micropolluants et nutriments (C/N/P) dans le milieu naturel.

Cette limitation des apports au milieu récepteur passe notamment par une gestion efficace des eaux résiduaires urbaines. Dans ce cadre, les principales agglomérations françaises ont conduit une politique de construction et de modernisation des ouvrages d’assainissement. Des technologies performantes pour le traitement biologique des eaux résiduaires et des sous-produits ont été intégrées dans les usines d’épuration des principales agglomérations françaises: biofiltres, bioréacteurs à membranes, traitement biologique des jus, etc.

Si ces technologies intensives permettent de maintenir une haute qualité de traitement, leur pilotage nécessite en revanche un haut niveau d’expertise technico-scientifique et une métrologie adaptée. L’amélioration du suivi et de la caractérisation en ligne de la matière organique (MO) présente en entrée et sortie des différents procédés fait partie des voies envisagées pour optimiser le contrôle et le pilotage des installations de traitement. Ainsi le développement de technologies de suivi rapide de la qualité de la MO des eaux usées telles que la spectrométrie de fluorescence permettrait de mieux connaître les performances épuratoires des STEU.

À l’inverse de son application en milieu naturel, l’utilisation de la spectrométrie de fluorescence au sein d’ouvrages de traitement des eaux usées fait l’objet d’un nombre réduit de publications. La signature spectrale de la MOD fluorescente résulte de facteurs multiples tels que le type d’influent de STEU, les traitements employés, leurs conditions opérationnelles, l’état biologique de la communauté bactérienne et le type de microorganismes présents (Baker et Inverarity, 2004).

Ainsi, il est possible de suivre les modifications de composition de la MOD au long de la filière épuratoire ou pour une étape de traitement, via l’évolution de sa signature spectrale. Les eaux de STEU sont des matrices complexes ou les mesures en continu *in situ* sont réputées difficiles, notamment à cause de l’encrassement rapide des capteurs de mesures (Reynolds et al., 2002). Les principales études résumant les applications de la spectrométrie de fluorescence sont présentées ci-après.

2.1. Fluorescence de la MOD au cours du traitement primaire

La décantation permet la séparation des matières en suspension (MES) et des colloïdes grâce aux processus de coagulation/floculation physico-chimique. La majorité des études de fluorescence au cours des processus de décantation ont été réalisées pour des usines de potabilisation et concernent en moindre mesure les eaux de STEU. La fluorescence comme

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

indicateur d'abattement de la MOD via des ajouts de ferrate de potassium a été utilisée pour la première fois par Bari et Farooq (1985). Ceux-ci ont pu observer que l'intensité de fluorescence des composés de types substances humiques ($\lambda_{ex-em} = 365/400 - 600 \text{ nm}$) diminuait avec l'ajout de coagulants.

H.Yu et al., (2013) ont également constaté que la fluorescence des composés de types protéique (tyrosine et tryptophane) était nettement plus importante que la fluorescence des composés de type substances humiques en sortie d'ouvrage de décantation de STEU. Une seconde étude de H.Yu et al., (2014) a permis de confirmer cette tendance par la mesure d'un signal de fluorescence dominé par des composantes PARAFAC associées aux composés de types protéique (81 %) en sortie du traitement primaire. Ce signal est six fois supérieur au signal de fluorescence associé aux substances humiques (14 %).

2.2. Fluorescence de la MOD dans les eaux usées au cours des traitements biologiques

2.2.1. Caractérisation par spectrométrie de fluorescence des produits microbiens au long du traitement biologique des eaux usées

Les effluents de traitement biologiques sont constitués d'un mélange complexe de molécules organiques dont certaines sont directement dérivées de l'activité bactérienne. Les produits microbiens solubles (SMP) composent la majorité du matériel organique soluble des effluents des ouvrages du traitement biologique (Barker et Stuckey, 1999; Rosenberger et al., 2006). Ces SMP sont considérés comme des sous-produits intermédiaires et substrats liés au métabolisme bactérien ou encore à la décroissance bactérienne (Jarusutthiarak et Amy, 2007). Tsai et al (2008) ont supposé que ces produits pouvaient passer sous forme soluble par diffusion à travers la membrane cytoplasmique ou bien provenir de la lyse cellulaire.

Ceux-ci sont constitués de carbohydrates, protéines et de composés de types substances humiques produits par le métabolisme bactérien (Wingender et al., 1999). Ces substances humiques sont supposées être le résultat d'une dégradation enzymatique partielle de plusieurs biopolymères et processus de « re-polymérisation ». Ces processus de condensations de petites molécules organiques obtenues après dégradation sont réalisés par des procédés abiotiques spontanés et des procédés enzymatiques (Hedges, 1988). D'après Riffaldi et al., (1982), ces acides humiques apparaissent plus aromatiques que les acides humiques issus des sols.

Esparza-Soto et Westerhoff (2001) ont étudié la fluorescence des SMP de boues activées issues de trois STEU en Arizona. Ils ont identifié la présence de composés fluorescents de type substances humiques ($\lambda_{ex-em} = 340/415 - 420 \text{ nm}$) et d'un mélange d'acides aromatiques aminoacides et tryptophane ($\lambda_{ex-em} = 220 - 275/340 - 350 \text{ nm}$) pour les SMP dans les eaux issues du bassin des boues activées. Les auteurs confirment la présence de composés aromatiques d'importants poids moléculaire grâce aux mesures élevées de SUVA relevées dans ces trois matrices ($3 < \text{SUVA} < 4$).

Les SMP ont été classés en deux sous-groupes (Laspidou et Rittmann, 2002 ; Xie et al., 2012): les produits associés à la biomasse (BAP) et les produits associés à l'utilisation du substrat (UAP). Ces groupes sont constamment présents dans le milieu biologique, mais leurs proportions respectives sont fonction des conditions du milieu. L'ensemble des facteurs de production des SMP sont identifiés dans la review de Azami et al., (2012).

Différents systèmes de traitements biologiques ont été caractérisés par spectrométrie de fluorescence 3D : boues activées hétérotrophes en condition aérobie (Li et al., 2008) ; systèmes anaérobiques hétérotrophes méthanogènes (Sheng et Yu, 2006) ; dénitrification en condition

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

anoxique (Xie et al., 2010), nitrification autotrophe en condition aérobie (Ventura-Cruz et al., 2014). Des exemples de typologies et signatures de fluorescence des milieux biologiques de ces études sont abordés ci-après pour les BAP et UAP.

➤ *Les produits associés à la biomasse (BAP)*

Les BAP sont les composés dérivés de l'hydrolyse des substances polymériques extracellulaires (EPS) entourant les cellules bactériennes, au sein des floccs bactériens des boues activées. Les EPS sont des polymères de haut poids moléculaire (>10000 Da) excrétés par les microorganismes. Présent à la surface des cellules bactériennes, ils jouent un rôle clef dans la formation d'agrégats microbiens, la floculation et l'adhésion des microorganismes aux surfaces (Wingender et al., 1999). Ils sont classés de manière opérationnelle en fonction de leur aisance d'extraction (Li et Yang, 2007) : les EPS fortement liés au floc (TB-EPS), les EPS faiblement associés au floc (LB-EPS) et les EPS solubles non liés (BAP).

La composition en protéines et polysaccharides des TB-EPS est indépendante de la source de carbone et du ratio C/N de l'influent (Ye et al., 2011). En effet, Zhang et al., (2015) n'ont pas observé de variations significatives des intensités de fluorescences des TB-EPS pour différents ratio C/N de l'influent. La fluorescence de ces composés est dominée par des composés de type protéique aromatiques ($\lambda_{ex-em}=230/330$ nm) et de type tryptophane ($\lambda_{ex-em}=280/330$ nm). A l'inverse, le contenu en protéines et carbohydrates des LB-EPS est dépendant du ratio C/N de l'influent (Ye et al., 2011). D'autres phénomènes tels que des augmentations de température en période estivale peuvent influencer la composition des LB-EPS. En effet, pour différentes boues activées de STEU chinoises, Zhang et al., (2015) ont observé l'apparition d'intensités de fluorescence de composés de type substances humiques ($\lambda_{ex-em} = 330/400$ nm) en plus des intensités des composés de type protéique (tryptophane et aromatiques) dans les spectres de fluorescence des LB-EPS en été avec l'augmentation des températures mesurées.

On notera néanmoins que l'analyse par spectrométrie de fluorescence des EPS (TB-EPS, LB-EPS) est dépendante des protocoles d'extractions utilisés (Dominguez et al., 2010). En cas de déficience de substrat organique externe, les EPS sont hydrolysés pour fournir l'énergie nécessaire au maintien du métabolisme cellulaire provoquant la production de BAP (Xie et al., 2012). Dans ces conditions, les BAP seront la fraction dominante des SMP (Jarusutthirak et Amy, 2007 ; Jiang et al., 2008 ; Ni et al., 2009 ; Xie et al., 2012). Les BAP constituent une fraction importante du matériel organique résiduel des effluents biologiques (Barker et Stuckey, 1999 ; Wang et Zhang, 2010).

S.Yang et al., (2016) ont étudié la signature de fluorescence de BAP présents dans l'effluent d'un réacteur reproduisant le processus de traitement dit « OSA » (condition oxique-décantation-condition anaérobie). Le spectre de fluorescence 3D de l'influent d'eaux usées synthétiques présentait uniquement la fluorescence de composés de type protéique tels que les pics (Figure 15) : pic 1 ($\lambda_{ex-em} = 250 - 300/280 - 350$ nm) de type protéine tyrosine/tryptophane et pic 2 ($\lambda_{ex-em} = 220 - 250/280 - 350$ nm) de type amino-acides. Après traitement, l'effluent présente quatre pics de fluorescence : les Pic 1 et Pic 2 mais aussi le Pic 3 ($\lambda_{ex-em} = 300 - 350/400 - 450$ nm) type acides humiques polycarboxylates et Pic 4 ($\lambda_{ex-em} = 250 - 300/400 - 450$ nm) type acides humiques polyaromatiques. Ils ont supposé que les substances humiques observées pouvaient être issues d'excrétions de microorganismes au long de leur croissance ou décroissance, en réponse aux modifications de leurs conditions environnementales (Noguera et al., 1994). De plus, certains carbohydrates et protéines produites pendant l'hydrolyse/dérangement des EPS sont susceptibles d'être converties en substances humiques (Dignac et al., 2000 ; Dai et al., 2013).

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

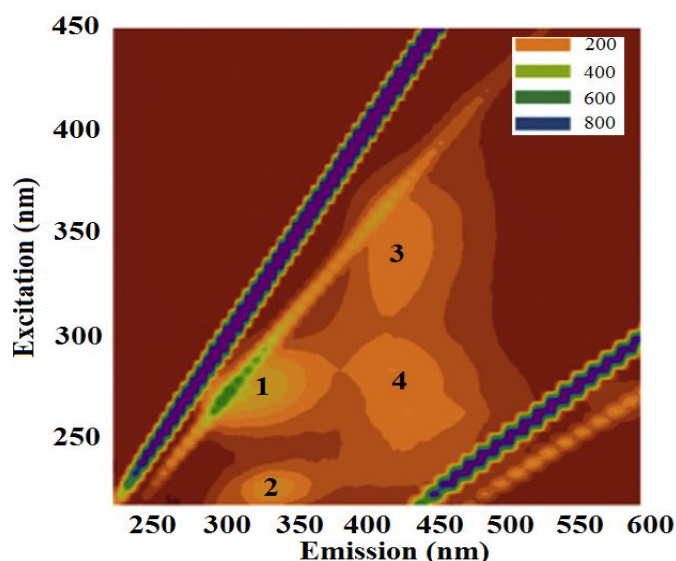


Figure 15 : Exemple de spectre de fluorescence de BAP d'un effluent de réacteur "OSA" (d'après S.Yang et al., 2016)

H.Yu et al., (2015) ont étudié l'évolution de la signature de fluorescence de boues activées issues d'un réacteur à aération séquencée alimenté en eaux usées domestiques et en eaux usées synthétiques contenant du glucose facilement biodégradable. Ils ont observé que la fluorescence des composés de type substances humiques (C4 $\lambda_{ex-em} = 260 (365)/444$ nm) augmentaient, alors que la fluorescence des composés de type tryptophane (C2 $\lambda_{ex-em} = 280/336$ nm) diminuaient avec le temps de rétention dans les SMP extraits des échantillons d'eaux usées facilement biodégradables. Ce qui n'a pas été observé de manière significative dans le réacteur alimenté en eaux usées domestiques.

➤ Les produits associés à l'utilisation du substrat (UAP)

Les produits associés à l'utilisation du substrat (UAP), comprennent l'ensemble des composés solubles issus du métabolisme de dégradation des substrats par les microorganismes. Ainsi, plus le substrat organique externe sera consommé, plus le milieu sera enrichi en UAP (Xie et al., 2012).

L'étude de H.Yu et al., (2015), a étudié la signature de fluorescence d'effluents de boues activées issues d'un réacteur à aération séquencée alimenté en eaux usées synthétiques contenant du glucose facilement biodégradable et en eaux usées domestiques. Ils ont défini que les composés de type tyrosine (C3 $\lambda_{ex-em} = 270/316$ nm) étaient principalement associés au UAP car l'évolution de son signal de fluorescence était identique dans les deux systèmes.

Ainsi la spectrométrie de fluorescence 3D présente un potentiel de caractérisation des différentes fractions des produits microbiens (LB-EPS, TB-EPS, BAP, UAP) dans les étapes de traitement biologique. Cette méthodologie permettra d'apporter des informations essentielles quant aux différents composés (SMP) et mécanismes biologiques en présence.

2.2.2. Utilisation de la spectrométrie de fluorescence pour suivre les performances d'abatteurs du traitement biologique

Bridgeman et al., (2013), a comparé les spectres de fluorescence entre la sortie du traitement primaire et la sortie d'un bassin de boues activées où ils ont pu observer un abattement de l'intensité de fluorescence des composés de types Tryptophane 1 ($\lambda_{ex-em} = 275/340$ nm) et

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

des composés de types amino-acide de type Tryptophane 2 ($\lambda_{ex-em} = 225 - 237/340 - 380$ nm) de respectivement 31,5 % et 23,3 %.

H.Yu et al (2013 ; 2014) a étudié l'influence de l'évolution de la MOD fluorescente au long d'un procédé biologique A₂O. Ce procédé est composé d'une succession de bassins biologiques avec différentes conditions d'oxygénation : un bassin en condition aérobie, un bassin en condition anoxique et enfin un bassin en condition oxique. Les spectres de fluorescence de ces différents bassins ont été déconvolués à l'aide de PARAFAC. Pour le traitement biologique en condition aérobie, un abattement de l'ordre de 60 % de l'intensité de fluorescence de composés de types tryptophane et tyrosine est mesuré, alors que seuls 10 % des composés de types humique microbien et fulvique sont abattus. En condition anoxique, des tendances identiques d'élimination des composés humiques microbiens et fulviques sont retrouvées, néanmoins la composante de type tyrosine est cette fois plus efficacement éliminée (environ 70 %) que la composante de type tryptophane (environ 35 %). Enfin, pour le bassin en condition oxique les abattements sont de l'ordre de : 34 % pour le tryptophane, 63 % pour la tyrosine, 10 % pour les substances humiques et 21 % pour les substances humiques d'origine microbienne. Ainsi, le matériel protéique est principalement éliminé au sein des bassins en condition anaérobies, anoxiques et oxiques (H.Yu et al., 2014). A l'inverse, les matériels de type fulvique et humique microbien sont moins bien décomposés au sein des processus A₂O (Goldman et al., 2012 ; H.Yu et al., 2013).

Une augmentation de l'intensité de fluorescence des composés de types substances humiques est constatée au cours des traitement biologiques (Yang et al., 2014) pouvant signifier la production de substances humiques issues de l'activité bactérienne et du processus d'humification de la matière organique. De telles observations convergent avec l'augmentation de l'indice du « specific ultraviolet absorbance » (SUVA) observée après différents traitements biologiques, mettant en évidence la production de structures aromatiques par condensation de petites molécules (Imai et al, 2002 ; Musikavong et Wattanachira, 2007 ; Hur et al., 2011). A ces composés humiques issus du métabolisme bactérien peuvent s'ajouter des composés d'origine terrigènes initialement présents dans l'influent du traitement biologique et subsistant dans l'effluent de par leur faible biodégradabilité (Yang et al., 2014). Ainsi le spectre de fluorescence en sortie de traitement biologique est principalement constitué d'une composante liée aux acides fulviques ($\lambda_{ex-em} = 330/420$ nm), une liée aux acides humiques ($\lambda_{ex-em} = 380/470$ nm) et enfin d'une composante de plus faible intensité liée molécules protéiques (Pons et al., 2004 ; Park et al., 2010).

Certaines études utilisent l'approche PARAFAC pour étudier l'efficacité de traitement au cours du processus de traitement des STEU (Guo et al., 2010 ; H.Yu et al., 2013 ; Cohen et al., 2014 ; H.Yu et al., 2014 ; H.-S. Ou et al., 2014 ; Yang et al., 2014). Ces études ont démontré que le suivi de la MOD par spectrométrie de fluorescence 3D le long de différentes filières de traitements épuratoires permettait d'esquisser les bases d'un diagnostic de la qualité de la MOD présente à chaque étape du traitement. En effet, la fluorescence de la MOD en entrée de STEU est principalement de type protéique avec dans une moindre mesure la présence d'une composante fluorescente liée aux substances humiques. En sortie de l'étape de décantation, une faible proportion du signal de fluorescence liée aux substances humiques est abattue sans modification significative de la fluorescence des composés de types protéique. Cela illustre la sensibilité de cette technique pour le suivi potentiel des performances d'abattement lors du processus de décantation.

Enfin, la review de Carstea et al., (2016) a mis en évidence un abattement important de la fluorescence des composés protéiques (+ 50 %) au cours du traitement biologique. A l'inverse, la fluorescence liée aux substances humiques n'est pas ou peu abattue, et l'on peut même noter une légère augmentation de son signal en sortie du traitement biologique (5 - 15 %). Cela permet de

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

supposer une production de composés humiques au cours du processus de dégradation biologique de la MOD. Ces observations permettent d’émettre l’hypothèse d’un possible suivi du potentiel de biodégradabilité de la MOD par spectrométrie de fluorescence.

La mise en place de telles méthodologies permettraient un meilleur contrôle des filières de traitements et une connaissance rapide du type de MOD en présence, permettant alors une rétroaction efficace sur la gestion de ces procédés. Ainsi l’ensemble de cette bibliographie démontre la possibilité d’utiliser la spectrométrie de fluorescence comme un potentiel outil de pilotage et de contrôle de la filière épuratoire. Outre ces éléments, il est nécessaire d’appréhender plus finement les caractéristiques physico-chimiques et biologiques de la MOD fluorescente en entrée de STEU dans l’objectif de mieux prévoir son évolution lors du traitement épuratoire. L’état de la littérature sur ces deux aspects de recherche est développé ci-après.

3. Caractérisation biologique et physico-chimique des eaux brutes de STEU

3.1. Fractionnement biologique de la MOD des eaux de STEU

En France, les STEU de plus de 1000 équivalents-habitants sont équipées de traitement biologique par boues activées. Dans l’objectif d’optimiser le fonctionnement de ces procédés et de dimensionner les ouvrages épuratoires, un modèle conceptuel décrivant la biodégradation de la matière organique en STEU a boues activées a été développé par l’International Water Association ou IWA (Henze et al., 1987).

L’« Activated Sludge Model » ou modèle ASM1 exprime le déroulement des transformations chimiques et biologiques présentes dans les procédés par boues activées (Carstensen et al., 1997). Les modèles dits ASM2 (Henze et al., 1995) et ASM3 (Gujer et al., 1999) ont aussi été proposés par l’IWA et se distinguent par la prise en compte de l’élimination biologique du phosphore et des phénomènes de stockages intracellulaires survenant pendant la biodégradation de la MOD. Bien que novateur, ces deux modèles restent moins appliqués que le modèle ASM1. Ainsi seul le modèle ASM1 sera présenté dans ce manuscrit.

Le modèle ASM1 classe la MO en DCO biodégradable, non biodégradable et biomasse active (Figure 16). Les composés biodégradables servent de substrats à la biomasse bactérienne. Selon leurs cinétiques de dégradation, deux catégories de composés biodégradables ont été définies. Les substrats rapidement biodégradables (S_s) sont des molécules simples et solubles directement assimilables par les membranes cellulaires des bactéries et sont transformées en énergie ou nouvelle biomasse. A contrario, les substrats lentement biodégradables (X_s) comportent des molécules organiques complexes. Afin d’être assimilables, elles doivent subir une étape préalable d’hydrolyse enzymatique (étape limitante). On remarquera que le modèle considère la fraction X_s uniquement sous forme particulaire alors qu’en réalité cette fraction peut contenir une partie sous forme soluble. Les composés non biodégradables sont sous forme particulaire (X_i) et soluble (S_i). Enfin les composés inertes peuvent provenir de l’eau usée à caractériser ou peuvent être issus de la lyse bactérienne (X_p) (Dispan, 2003).

Avant chaque application, un calage de ces modèles est nécessaire. La caractérisation des eaux usées, la définition des cinétiques et de la stœchiométrie des réactions biologiques sont des exemples d’étapes essentielles à la préparation de ces modèles (Da Silva et al., 2007). Différentes méthodologies de caractérisations des eaux usées peuvent être employées.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Elles permettent d’identifier finement les différentes fractions des eaux usées (soluble, particulaire, inerte et biodégradable) mais également de connaître l’évolution de ces fractions dans le temps (Henze, 1992).

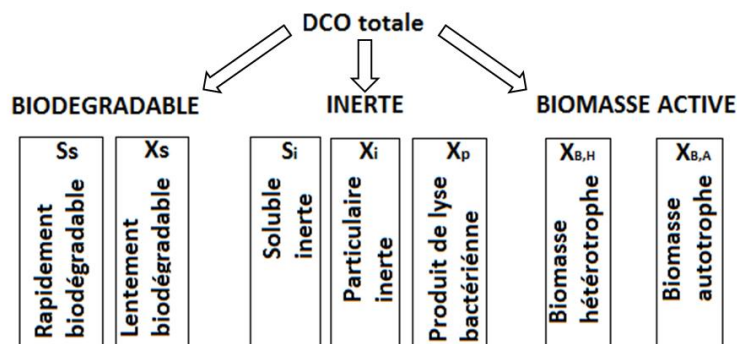


Figure 16 : Décomposition de la DCO en variables du modèle ASM1

3.1.1. Description des méthodes de fractionnement biologiques existantes

Deux familles de méthodes de fractionnement biologique de la MO sont distinguées, les méthodes « directes » et « indirectes ». La méthode directe consiste en une série de mesures de DCO effectuées pendant un test de dégradation. La méthode indirecte consiste en des mesures de consommation en oxygène dissous (Choubert, 2002). Les méthodes de fractionnement biologiques suivantes sont les plus courantes : tests en réacteurs aérés, mesure de la demande biochimique en oxygène ultime (DBO_{ultime}), respirométrie (Da Silva et al., 2007). Celles-ci sont décrites ci-après.

➤ Tests respirométriques

L’effluent à caractériser est mis en contact avec de la boue activée pendant plusieurs heures. La respirométrie repose sur la mesure et l’interprétation de la vitesse de consommation de l’oxygène rO_2 . Celui-ci peut être interprété comme la somme de l’oxygène nécessaire à la dégradation de la MO (respiration exogène) et à la respiration endogène (Haouech, 2012). En fonction du ratio substrat sur biomasse utilisé (S_0/X_0) différents paramètres du modèle ASM1 pourront être obtenus (Spérandio, 2001).

Le suivi des mesures de DCO est fait sur de faibles intervalles de temps permettant de suivre le fractionnement de la MO (Henze et al., 1987 ; Spérandio et al., 2001, Choubert, 2002). Cette méthode requiert un contrôle régulier des conditions expérimentales et ne dure que quelques heures (Brdjanovic et al., 2000).

➤ Test de dégradation en réacteur

Ce test consiste à placer un effluent dans un réacteur sous aération continue pendant environ une vingtaine de jours (Choubert, 2002). La MO est transformée en MO inerte, biomasse et CO_2 (Stricker, 2000). Les différentes fractions sont déduites des mesures de DCO totale et filtrée au début et à la fin de l’expérimentation. Enfin, les fractions particulaires et solubles sont obtenues après filtration à $0,45 \mu m$ (Stricker, 2000).

➤ Méthode de la DBO ultime

La méthode de DBO ultime consiste à mesurer la consommation en oxygène d’un échantillon liquide placé à l’obscurité à $20^\circ C$ en présence d’un inhibiteur de nitrification (ATU : allyl thio-urée) jusqu’à l’obtention d’une phase de plateau de la consommation d’oxygène. Cette méthode a été définie pour déterminer la quantité de DCO biodégradable d’un effluent de STEU

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

($S_s + X_s$). Elle repose sur le suivi de la DBO en fonction du temps via la consommation d’oxygène ou encore, le suivi d’une dépression induite dans un flacon étanche équipé d’un piège à CO_2 (type : NaOH ou KOH). Ce suivi est effectué pour une durée d’environ 10 à 15 jours jusqu’à l’obtention d’une phase de plateau (Roelvelde et Van loosdrecht, 2002).

La Figure 17 présente un exemple d’application de la méthodologie d’évaluation de la DBO ultime et de la DCO biodégradable d’après Roelvelde et Van loosdrecht, (2002) :

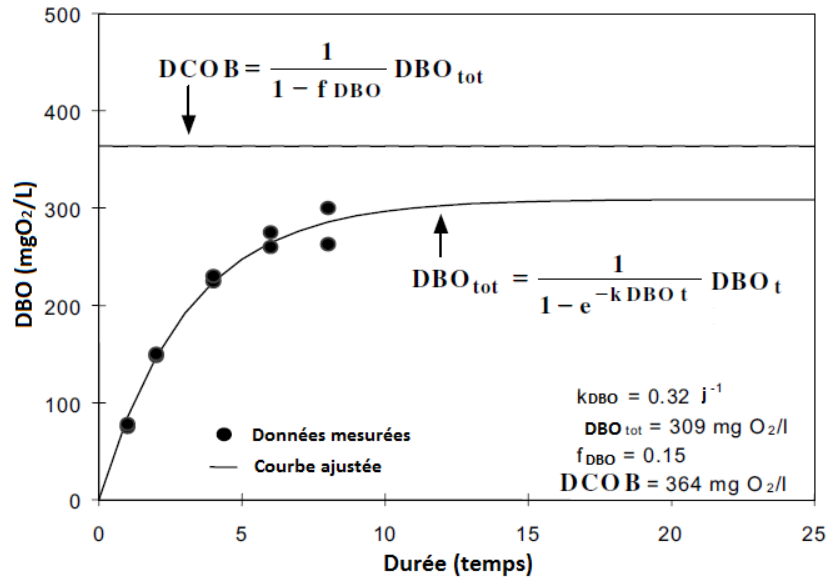


Figure 17 : Schéma d’évaluation la DBO ultime et DCO biodégradable. $DBO_{tot} = DBO_{ultime}$, $DCOB = DCO_{biodégradable}$ (d’après Roelvelde et Van Loosdrecht, 2002)

Après traçage de l’évolution de la DBO en fonction du temps, une régression non linéaire est définie afin d’évaluer la valeur de DBO ultime d’après la formule ci-dessous (Roelvelde et Van Loosdrecht, 2002) :

$$DBO(t) = DBO_{ultime} * (1 - e^{-k_{DBO} t})$$

Avec

$k_{DBO} t$: facteur cinétique de consommation de l’oxygène.

Ce facteur est influencé par le rapport S_s/X_s qui dépend de la nature de la MOD, de sa biodégradabilité et du type de prétraitement appliqué avant l’étape de traitement biologique. Après évaluation de la DBO ultime, la DCO biodégradable peut être définie selon la formule ci-dessous en prenant en compte la conversion d’une partie de la DCO biodégradable en une fraction inerte (Roelvelde et Van Loosdrecht, 2002) :

$$S_s + X_s = DBO_{ultime} / (1 - f_{DBO})$$

Avec

f_{DBO} : facteur de correction d’une partie de la DCO initiale transformée en inerte pendant la réaction (issu de la lyse de la biomasse), pour une valeur de 0,15 (0,1 – 0,2).

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

3.1.2. Caractérisation de la MOD des eaux brutes par fractionnement biologique couplé à la spectrométrie de fluorescence

La littérature regroupe à ce jour peu d'études mêlant le suivi des propriétés de fluorescence de la MOD des eaux brutes et l'étude de son fractionnement biologique.

Choi et al., (2017) ont étudié la biodégradabilité d'eaux brutes issues de trois différentes STEU municipales coréennes par tests respirométriques. La STEU 1 reçoit uniquement des eaux domestiques. La STEU 2 est alimentée par des eaux usées domestiques (75 %) et les effluents d'une usine de teintures textile (25 %). Enfin la STEU 3 reçoit 25 % d'eaux usées domestiques et 75 % d'effluents d'une usine papetière.

Quatre composantes PARAFAC ont été observées dans les échantillons d'influent des 3 STEU avant et après test respirométriques (n = 20) avec une composante de type substances humiques (C4 $\lambda_{\text{ex-em}} = 243/430$ nm) et trois composantes de type protéique dont : une composante de type protéine exopolysaccharides (C1 $\lambda_{\text{ex-em}} = <230/345$ nm), une de type tryptophane (C2 $\lambda_{\text{ex-em}} = <220 (275)/355$) et enfin une composante de type tyrosine (C3 $\lambda_{\text{ex-em}} = (220) 275/320$ nm).

Les eaux usées de la STEU 1 (domestique) présentent une décroissance de 50 % de la composante dominante de type tryptophane C2 entre le début et la fin du test respirométrique. Les auteurs ont associé ce phénomène à la nature biodégradable des composés de type tryptophane. À l'inverse, les composantes de type protéique C1 et C3, ainsi que la composante humique C4 semblent provenir du métabolisme bactérien de par l'augmentation de leur intensité entre le début et la fin du suivi. Les auteurs ont également identifié une autre tendance pour les composés de type protéique dans les eaux brutes de STEU alimentées en eaux domestiques et effluents industriels. Les composantes C1 et C3 de type protéique dominent le signal des eaux brutes sans être impactées par le test respirométrique permettant de supposer leur caractère non biodégradable ainsi que l'origine potentiellement anthropique de ces composés issus des industries raccordées.

Enfin cette étude a également démontré que l'intensité de fluorescence des composés de types substances humiques (C4) n'était pas abattue pour les eaux brutes de la STEU alimentée principalement par des effluents d'usine papetière. La composante C4 n'est pas observée pour les eaux brutes de la STEU alimentée par les effluents de l'usine de teinture textile, ce qui a permis aux auteurs de supposer l'origine spécifique de cette composante. Cependant, celle-ci est également observée dans les eaux brutes de la STEU alimentée en eaux domestiques et présente une augmentation de 50 % de son intensité entre le début et la fin de l'expérimentation sans présenter d'explications. Ainsi, les auteurs ont défini que les eaux issues de la STEU 1 (domestique) étaient plus biodégradables que les eaux brutes issues des STEU 2 et 3 (domestique + industriel). Ils ont aussi démontré le potentiel d'utilisation de tests respirométriques combinés à la spectrométrie de fluorescence pour caractériser le potentiel de biodégradabilité de la MO de différentes eaux brutes de STEU.

Da Silva et al., (2007) ont utilisé la spectrométrie de fluorescence synchrone ($\Delta = 50$ nm) sur des échantillons d'eaux brutes de la STEU du Grand Nancy ($100\ 000\ \text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) à t = 0 et t = 21 jours lors de tests de biodégradabilité réalisés en réacteurs aérobies alimentés en boues activées. Les auteurs ont appliqué cette approche pour des eaux brutes de STEU prélevées à différentes heures de la journée. Ils ont observé que le suivi de la décroissance de la fluorescence des composés de type tryptophane permettait de suivre la dégradation progressive de l'azote organique au cours du test de biodégradabilité, à la fois sur les échantillons bruts et sur les échantillons filtrés ($7\ \mu\text{m} + 1,2\ \mu\text{m}$), comme l'illustre la Figure 18.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

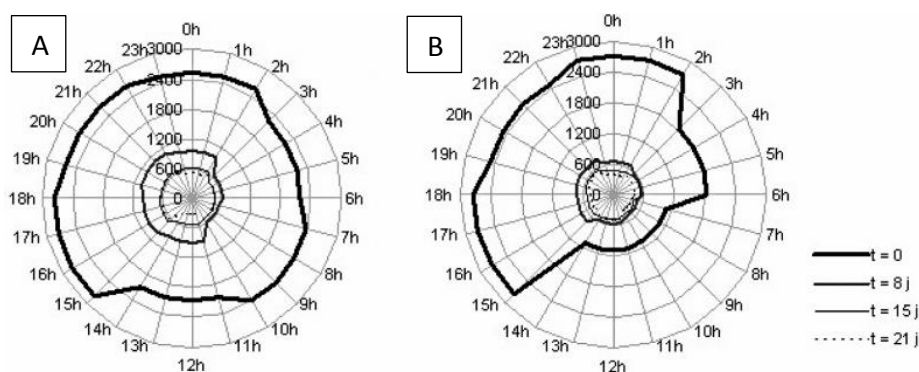


Figure 18 : Exemple de l'évolution de la fluorescence de type tryptophane (U.A) pendant le test de biodégradabilité pour les échantillons d'eau usée brute (A) et filtrée (B) (d'après Da Silva et al., 2007)

Ainsi, ces études ont démontré le potentiel de la spectrométrie de fluorescence pour caractériser la MOD des eaux brutes pour différentes méthodes de fractionnement biologique. Ce type d'études centrées sur la biodégradabilité des eaux brutes de STEU sont encore peu nombreuses. Une meilleure connaissance de l'évolution du signal de fluorescence des eaux usées au cours des processus de biodégradations permettrait d'apporter de nouvelles connaissances sur leurs propriétés.

3.2. Fractionnement de la MOD des eaux de STEU selon son hydrophobicité

L'ensemble des processus de caractérisation physico-chimiques de la MO ont été présentés dans le paragraphe 2.2 de la partie généralités et caractérisation de la matière organique au début de ce manuscrit. Seul l'état de l'art du fractionnement selon l'hydrophobicité de la MOD couplée à la fluorescence fera l'objet de ce paragraphe.

Cette méthode de fractionnement permet de réduire la complexité structurale de la MOD. Il est ainsi plus facile de relier des structures homogènes avec des composés chimiques spécifiques que lorsque la MOD est sous forme hétérogène. Il est également admis que les propriétés de la MOD observée varient fortement selon son origine. La MOD des eaux de surfaces est, en période de hautes eaux et de ruissellement, en majorité constituée d'apports allochtones terrigènes réfractaires et principalement hydrophobes (Croué, 2004). À l'inverse, la MOD issue des rejets urbains présente une composante hydrophile prédominante (Pernet-Coudrier, 2008 ; Xue et al., 2011 ; Matar, 2012). Ces différences de propriétés sont principalement dues à une différence de mécanismes de maturations qui sont propres à leur origine.

L'application du fractionnement par hydrophobicité couplé à la spectrométrie de fluorescence 3D dans les eaux usées en entrée de STEU fait l'objet d'un nombre d'études réduites. Celles-ci se concentrent principalement sur les eaux d'effluents de STEU ou sur l'étude de procédés épuratoires spécifiques. Des travaux précédents, réalisés aux LEESU au cours des thèses de Benoît Pernet-Coudrier (2008) et Zeinab Matar (2012), ont effectué une caractérisation par spectrométrie de fluorescence (synchrone et 3D) des fractions (HPO/HPI/TPI) de la MOD d'eau d'effluents de STEU parisiennes (*Seine Centre et Seine Aval*).

Les travaux de Benoît Pernet-Coudrier (2008), basés sur une approche « peak picking », ont démontré la présence de composés fluorescents de type substances humiques et protéique dans toutes les fractions (HPO/HPI/TPI) de l'effluent de la STEU Seine Aval. Lors de la thèse de Zeinab Matar (2012), une approche de traitement par bandes de fluorescences normalisées au COD avait été utilisée. Les effluents des deux STEU présentaient une signature de fluorescence dominée par les composés de type substances humiques avec par ordre décroissant de contribution les pics A,

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

M, C, ainsi que de plus faibles intensités de fluorescence pour les composés de type protéique (pic T). Ces travaux ont permis de mettre en évidence que les fractions HPO, TPI et HPI-A étaient les principales responsables du signal de fluorescence des rejets de STEU.

He et Hur (2015) ont appliqué la spectrométrie de fluorescence combinée à l'utilisation de PARAFAC pour déconvoluer les spectres de fractions de MO de différentes origines (effluent d'une STEU de Séoul et rivière Han en Corée du sud) obtenues après fractionnement selon l'hydrophobicité afin d'évaluer les propriétés des composantes de fluorescences identifiées. Quatre composantes PARAFAC ont été identifiées : trois composantes de types substances humiques (C1 $\lambda_{ex-em} = <250 - 280/370 - 480 \text{ nm} \approx \text{pic C}$; C2 $\lambda_{ex-em} = 260 - 300/420 - 520 \text{ nm} \approx \text{pic A+C}$; C3 $\lambda_{ex-em} = 275 - 350/350 - 450 \text{ nm} \approx \text{pic M}$) et une composante de type protéique (C4 $\lambda_{ex-em} = <250 - 300/320 - 400 \text{ nm} \approx \text{pic T}$). Ils ont identifié que la composante de type substances humiques (C1) était d'intensité supérieure à celle des composés de type protéique (C4) pour toutes les fractions indépendamment de la source de MOD. Ils ont supposé que les composés fluorescents de type humique et protéique étaient riches en fractions HPO acide et basique d'après le fractionnement réalisé. Ils n'ont cependant révélé aucune corrélation significative entre les intensités de fluorescence de ces deux composantes et la concentration en COD des fractions correspondantes. Les auteurs de cette étude ont suggéré que la majorité des composés des fractions HPO acide et basique sont non-fluorescents et que la proportion de composés fluorescents/non fluorescents est dépendante de l'origine de la MOD.

Derrien et al., (2017) ont effectué une étude similaire sur des eaux issues du lac réservoir Daecheong localisé en Corée du Sud. Trois composantes PARAFAC ont été identifiées dont deux composantes de type substances humiques (C1 $\lambda_{ex-em} = 230 - 295/404 \text{ nm}$; C2 $\lambda_{ex-em} = 240 - 345/466 \text{ nm}$) ainsi qu'une composante de type protéique tryptophane (C3 $\lambda_{ex-em} = 220/340 \text{ nm}$). Ils ont observé une intensité de fluorescence dominée par les composés de type protéique (C3) en comparaison des composés de types substances humiques pour toutes les fractions étudiées : TPI-A, HPI-N/B et HPO-A. Il est intéressant de souligner la présence majoritaire de C3 même pour la fraction hydrophobe acide. Pour expliquer ce phénomène, deux hypothèses ont été soulevées par les auteurs : la MO extraite présenterait une fraction HPO-A dominée par un matériel humique d'origine autochtone ou de source microbienne ou bien la composante C3 présente une majorité de substances de type polyphénols. Les polyphénols sont des dérivés de la lignine et des tannins (origine allochtone) et présentent des signatures de fluorescences similaires à la tyrosine et au tryptophane (Hernes et al., 2009).

L'étude réalisée par Chen et al., 2003 témoigne de fait similaires en concluant que la composition de la MOD fluorescente observée refléterait plus l'origine de la MOD et non les caractéristiques des fractions étudiées. Les résultats de fluorescence obtenus après fractionnement selon l'hydrophobicité doivent ainsi être pris avec considérations. En effet, les caractéristiques de polarité et de taille sont relatives à un ensemble moléculaire étudié alors que les propriétés de fluorescence d'une molécule ne concernent que la fraction fluorescente de celle-ci (W.T.Li et al., 2014).

Ainsi ces différentes approches d'étude de la MOD des eaux usées informations permettent de mieux comprendre les propriétés des fluorophores de la MOD des eaux brutes, mais également de pouvoir anticiper leur devenir potentiel au long de la filière de traitement des eaux usées. En effet, la littérature met en évidence la sensibilité de certains fluorophores (type protéique) vis-à-vis des processus de biodégradations ce qui permet de supposer le potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence pour suivre l'évolution de certains paramètres usuels de pilotages

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

des STEU (ex : demande biochimique en oxygène, etc.). Le paragraphe suivant regroupe l'état de l'art de ces relations

4. Prédiction de paramètres globaux par spectrométrie de fluorescence 3D dans les eaux brutes de STEU

L'efficacité du traitement des eaux usées est traditionnellement définie par la mesure de paramètres globaux tels que la demande biochimique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) (Reynolds et Ahmad, 1997 ; Bourgeois et al., 2001). Néanmoins, ces techniques sont chronophages, présentent d'importants coûts de mise en œuvre et ne sont pas directement applicables *in situ* pour suivre les quantités et qualités de matière organique (Chong et al., 2013 ; Carstea et al., 2016). L'ensemble de ces problématiques illustre l'urgence d'identifier de nouvelles méthodes de suivi substituables aux méthodes préexistantes. De telles méthodes permettront d'optimiser l'efficacité de traitement des STEU, continuellement sujettes à des variations de qualité et quantité de MOD dans leurs influents.

La MOD constituant la principale source de fluorescence en STEU, la spectrométrie de fluorescence peut être utilisée afin de contrôler la qualité des eaux usées de manière alternative aux indicateurs traditionnels (Reynolds et Ahmad, 1997 ; Ahmad et Reynolds, 1999 ; Reynolds, 2002 ; Cumberland et Baker, 2007 ; Hudson et al, 2008 ; Hur et al, 2008 ; Henderson et al., 2009). Une large palette d'indicateurs de la qualité des eaux incluant la DBO₅, la DCO, le COD, le COT, semble être corrélés avec les intensités de fluorescence de certaines zones spectrales ou encore avec des composantes PARAFAC. La caractérisation des qualités et quantités de MOD par fluorescence permettrait d'optimiser la gestion des processus clefs du traitement des eaux usées par une connaissance rapide des charges entrantes. Un panel des possibilités d'applications de cette technique en STEU est présenté ci-après.

4.1. Prédiction du potentiel de biodégradabilité de la MOD

La DBO consiste en la mesure de la dégradation de la MOD par les microorganismes via la quantité d'oxygène consommée sur une période de 5 jours. La fraction biodégradable de la MOD est identifiée comme la portion de la MOD qui peut être éliminée par les microorganismes (Servais et al., 1989). Cependant l'utilisation de ce paramètre n'est pas adaptée pour une utilisation *in situ*, notamment à cause de la durée de mesure nécessitant 5 jours (Bourgeois et al., 2001). La mesure de la DBO₅ semble également être inhibée par la présence de métaux lourds et de substances toxiques (Hur et al., 2008). Ainsi, le développement de nouvelles méthodes de mesure *in situ* de la biodégradabilité de la MOD s'avère indispensable.

Des relations entre la DBO₅ et la fluorescence dans les eaux usées de STEU ont déjà été mises en évidence par des études précédentes (listées par Henderson et al., 2009 et Carstea et al., 2016). Cependant, celles-ci intègrent des données de fluorescences mesurées sur l'ensemble des étapes de traitement des STEU étudiées. Réaliser des corrélations entre deux gammes de concentrations trop éloignées peut résulter en une augmentation artificielle du coefficient de corrélation obtenu.

Reynold et Ahmad (1997) ont été les premiers à relier des mesures de DBO₅ à l'intensité de fluorescence de composés de type protéique ($\lambda_{ex-em} = 280/340$ nm). Pour trois STEU localisées au Royaume-Uni, un suivi de 12 mois a été réalisé sur les eaux d'entrée et de sortie des stations pour un nombre de 21 échantillons par STEU. En prenant en compte les entrées et sorties de STEU, ils ont obtenu des r^2 supérieurs à 0,90 pour chaque STEU. Bridgeman et al (2013) ont mis en lumière une relation entre le pic T1 ($\lambda_{ex-em} = 225 - 235/340 - 360$ nm) et des mesures de DBO ($r^2 = 0,909$; $p < 0,001$) également en intégrant les différentes étapes de traitements d'une STEU

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

localisée aux Royaume-Uni (n = 40 sur 1 mois). Néanmoins, la majorité de ces études utilisent des couples de longueurs d’onde fixées dans l’objectif de piloter des STEU. Ces couples de longueurs d’onde fixes sont matrice spécifique et peuvent, ne pas être transposables à l’ensemble d’une filière épuratoire. Il est également possible que ceux-ci ne prennent pas en compte la survenue de décalages spectraux observés lorsque la nature de la MOD est modifiée par exemple. L’utilisation de ce type d’approche doit toujours être faite avec précaution, au risque de passer outre la présence de pics fluorescents caractéristiques localisés à d’autres longueurs d’onde (Yang et al., 2015).

Seul un faible nombre d’études ont utilisé des méthodes de décomposition des spectres (PARAFAC, etc.) pour trouver des composantes adaptées aux échantillons d’entrée de STEU et identifier d’éventuelles corrélations de ces composantes avec la DBO. Yang et al., (2014) ont trouvé une bonne corrélation entre une composante PARAFAC de type tryptophane ($\lambda_{ex-em} = 275/359$ nm) avec la DBO ($r^2 = 0,806$; $p < 0,001$) pour un jeu de données regroupant l’ensemble des étapes de traitement de 22 STEU Coréennes (n = 71). On notera cependant, que leurs modèles de prédiction n’intègrent qu’un seul prélèvement par étape de traitement et par STEU. Cohen et al., (2014) ont également identifié une relation entre une composante PARAFAC de type protéique C1 ($\lambda_{ex-em} = (<240) 275/346$ nm) et la DBO ($r^2 = 0,820$; $p < 0,001$) intégrant l’ensemble des étapes de traitement d’une STEU d’Israël (n = 25). Cependant, ces travaux comportent un intervalle de temps important entre chaque campagne d’échantillonnage réalisée tous les 30 - 60 jours sur une durée de 20 mois, ce qui ne permet pas de prendre en compte les variations journalières, mais uniquement les variations saisonnières.

4.2. Prédiction de la demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est définie comme étant la mesure de la quantité d’oxygène nécessaire pour oxyder l’ensemble des composés oxydables (matière organique et inorganique, organismes vivants) dans les conditions opératoires du test, c’est-à-dire sous l’action du dichromate de potassium, en milieu acide, à chaud en deux heures.

Néanmoins, une des limites des mesures de la DCO est son incapacité à différencier la MO biodégradable, de la MO biologiquement inerte. D’autres limites majeures sont également à mettre en évidence, telles que l’impossibilité d’utiliser cette technique *in situ* ne permettant pas aux opérationnels d’anticiper rapidement les variations de qualité et quantité de MO présente dans les influents de STEU. De plus, l’utilisation de cette méthode semble menacée par la mise en application de la réglementation REACH (CE 1907/2006). En effet, l’utilisation et la vente de dichromate de potassium devraient être interdites à partir du 21/09/17 suite à la classification « cancérigène, mutagène et reprotoxique » de ce produit. Cela illustre la nécessité de disposer d’une méthodologie alternative de la mesure de la DCO dans les eaux usées.

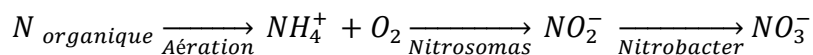
Au cours d’un suivi d’une durée d’un mois (8 prélèvements) réalisé à différentes étapes du traitement d’une STEU localisée au Royaume-Uni (n = 40) ; Bridgeman et al., (2013) ont mis en lumière une corrélation entre le pic T1 associé aux composés de type tryptophane ($\lambda_{ex-em} = 225 - 235/340 - 360$ nm) et la DCO ($r^2 = 0,835$; $p < 0,001$). Cohen et al., (2014) ont également mis en évidence une relation ($r^2 = 0,820$; $p < 0,001$) entre la DCO et la composante C1 ($\lambda_{ex-em} = (<240) 275/346$ nm) de type tryptophane pour l’ensemble des étapes de traitement d’une STEU d’Israël (n = 25).

Même si ces relations intègrent l’ensemble des étapes de traitements des STEU étudiées, celles-ci présentent des pistes de recherches prometteuses quant à la corrélation entre la DCO et la fluorescence des composés fluorescents de type protéique.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

4.3. Prédiction de la concentration en Ammonium

Selon le temps de séjour et la température, la proportion d'azote sous forme ammoniacale (en comparaison de la proportion l'azote sous forme organique) observée en entrée de STEU, peut varier entre 50 % (réseaux de collecte courts) et 75 % (réseaux de collecte longs). Ce NH_4^+ est transformé en NO_2^- puis en NO_3^- grâce lors de l'étape de nitrification du traitement biologique (Jaillet et al., 2003). L'équation suivante présente le procédé de la nitrification :



La concentration en NH_4^+ dans l'influent et l'aération appliquée influencent le rendement d'élimination de l'azote organique lors de l'étape de nitrification en STEU. Des concentrations élevées en azote ammoniacal (ex : 100 - 150 mg.L^{-1} dans le bassin d'aération) peuvent inhiber l'étape de nitrification (NO_2^- en NO_3^-). Ces effets sont uniquement visibles par à-coups après des épisodes pluvieux ou lorsque la population raccordée varie brutalement (zones touristiques). Si cet à-coup entraîne une concentration faible d'oxygène, on pourra observer une chute du rendement de nitrification accompagnée de rejets temporaires de nitrites en concentrations élevées (Deronzier et al., 2001). On pourra également suivre les performances d'abattelements de l'azote et ajuster les conditions opératoires du traitement biologique en comparant les mesures en entrée et sortie de STEU.

L'azote ammoniacal peut être mesuré selon différentes méthodes analytiques. Par exemple, la mise en contact de salicylate, d'hypochlorite et d'azote ammoniacal en milieu tampon alcalin forme un complexe vert absorbant à 660 nm (Norme NF EN ISO 11732). Cette absorbance est proportionnelle à la concentration d'azote ammoniacal. Il est également possible de réaliser un dosage par acidimétrie après distillation (Norme NFT 90-015) ou encore de mesurer la décomposition de l'iodo-mercurate de potassium en condition alcaline en présence d'ion ammonium. Cette décomposition résulte en la formation d'iodure de dimercuriammonium de couleur jaune absorbant à 425 nm. Ces différentes méthodes nécessitent l'ajout de réactifs et ne peuvent pas être transposables *in situ*.

Seules quelques études ont relié des paramètres issus de la fluorescence avec des concentrations en ammonium dans les eaux usées de STEU. Une étude réalisée par Pons et al., (2005) utilisant la spectrométrie de fluorescence synchrone, a défini une relation entre la fluorescence de composés de types indoles ($\lambda_{\text{ex-em}} = 316/366 \text{ nm}$) et la mesure de la concentration en ammonium dans les eaux primaires (après dégrillage) issues de la STEU de Nancy-Maxéville (France, 88 000 $\text{m}^3.\text{j}^{-1}$). Cette relation est issue d'un monitoring de 5 jours pour environ 67 échantillons prélevés à pas de temps horaire ($r^2 = 0,61$; $n = 67$).

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

5. Conclusions bibliographiques

L'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D est de plus en plus fréquente pour caractériser la MOD des eaux usées de STEU. Elle permet de discriminer les eaux usées de différentes origines. En effet, la composition d'une eau usée en entrée de STEU est multifactorielle. Le type d'activités reliées au réseau de collecte (% industrie vs domestique), le type de réseau (séparatif ou collectif) ou encore les temps de séjours des eaux dans le réseau sont autant d'exemples de facteurs influençant la nature de la MOD dans les eaux usées en entrée de STEU. Les eaux usées domestiques présentent des fluorophores qui dépendent en partie des habitudes de vie des habitants (consommation de produits d'entretien, de soins corporels, etc.). Il en est de même pour les eaux industrielles qui comportent des fluorophores spécifiques de l'activité.

L'interprétation des spectres de fluorescence est couramment basée sur l'approche par pics de fluorescence afin d'obtenir une première lecture rapide du spectre de fluorescence. Cependant, afin de mieux identifier les fluorophores constitutifs des eaux usées d'entrée de STEU une compréhension plus fine de cette signature est nécessaire. En effet, les signaux de certains fluorophores peuvent être superposés ou noyés dans le signal de fluorescence total mesuré causant une perte d'information. Pour y remédier, une approche par décomposition spectrale du signal de fluorescence des eaux usées pourrait être adoptée (ex : PARAFAC, SOM, etc.).

La signature des eaux usées en entrée de STEU est le plus souvent dominée par la présence de fluorophores de type protéique (tyrosine et tryptophane), lorsque celle-ci présente des eaux d'origine domestique. On observe également la présence de faibles intensités de fluorescence liées aux composés de type substances humiques. La littérature a mis en évidence la présence de composés d'origine anthropique, fluorescents dans les domaines de longueurs d'onde de fluorescence des composés de types substances humiques. Ces composés nommés « agents azurants » rentrent dans la composition des lessives et détergents d'entretiens. Il est ainsi possible qu'une fraction de la fluorescence de type substances humiques observée en entrée de STEU puisse être attribuée à ces molécules.

Très peu d'études se sont intéressées aux caractéristiques physico-chimiques et biologiques de la MOD fluorescente des eaux usées d'entrée de STEU. L'utilisation de méthodes de fractionnement existantes couplées à la mesure de la spectrométrie de fluorescence 3D permettrait d'obtenir de nouvelles informations sur les fluorophores de la MOD des eaux usées. Par exemple, l'étude du fractionnement biologique de la MOD apporterait une meilleure connaissance de l'évolution de la signature de fluorescence des eaux usées lors de la biodégradation. Ces informations permettront de mieux comprendre les processus de transformations biologiques affectant la composition de la MOD lors des procédés de traitement biologique.

Enfin, l'obtention de ces informations se révèle nécessaire pour connaître plus finement les propriétés de fluorescence de la MOD des eaux usées d'entrée de STEU, mais aussi d'envisager un meilleur pilotage des ouvrages de traitements des eaux usées basé sur ces éléments.

Chapitre II : Caractérisation de la MOD des eaux usées en entrée de STEU par spectrométrie de fluorescence 3D

À ce jour, les mesures de DCO, DBO₅ ou encore COT sont utilisées pour piloter les processus de traitements, mais également comme indicateurs des performances épuratoires des STEU vis-à-vis de la réglementation. Cependant, ces méthodes sont chronophages (de 2h à plusieurs jours) et ne sont pas utilisables *in situ* pour des mesures en temps réel. Cela empêche donc le gestionnaire de réaliser une rétroaction efficace sur les procédés de traitements des STEU (ex : ajouts de réactifs, pompage, aération). La spectrométrie de fluorescence est une technique présentant un fort potentiel d’application pour le suivi de la qualité des eaux usées, de par sa rapidité d’acquisition et sa capacité à être implémentable en ligne. Ainsi cette méthode permettrait d’obtenir une meilleure connaissance des propriétés de la MOD des eaux brutes et de mieux piloter les traitements biologiques des STEU (ex : potentiel de biodégradabilité de la MOD).

Cependant, les méthodes d’interprétations du signal de fluorescence définies dans la littérature, telles que le peak picking ou l’utilisation des bandes de fluorescence, ont été mises en place dans un premier temps pour des échantillons provenant des milieux récepteurs aquatiques. Les bandes et pics définis pour des échantillons de rivière pourraient donc s’avérer peu pertinents dans le cadre de ce travail, car peu adaptés à la nature de la MOD des eaux usées. En effet, leur emplacement pourrait ne pas correspondre totalement aux signaux de fluorescence observés pour les eaux usées. L’utilisation d’algorithme de décomposition spectrale (ex : PARAFAC) permettra de redéfinir des fluorophores spécifiques des eaux usées d’entrée de STEU qui pourront ensuite être utilisés pour suivre les variations de qualité et quantité de MOD au long de la filière de traitement. En outre, la caractérisation physico-chimique et biologique des fluorophores identifiés pour les eaux usées permettra de mieux prédire leur évolution au long de la filière épuratoire et ainsi d’identifier des fluorophores utiles pour la gestion des ouvrages en temps réel comme par exemple un fluorophore indicateur de la quantité de MOD biodégradable dans l’effluent.

Les objectifs de ce chapitre sont :

- définir des fluorophores caractéristiques des eaux usées en entrée de STEU grâce à l’algorithme de traitement PARAFAC ;
- étudier les variations qualitatives et quantitatives de la MOD par spectrométrie de fluorescence 3D en entrée de STEU ;
- définir les caractéristiques biologiques et physico-chimiques des fluorophores identifiés dans le but d’identifier des fluorophores indicateurs pour la gestion en temps réel des ouvrages d’épuration.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

1. Matériels et méthodes

1.1. Caractérisation de la variabilité temporelle des eaux usées en entrée de la STEU *Seine Centre*

Afin de caractériser la variabilité temporelle des eaux usées en entrée de STEU (eaux brutes), 69 échantillons ont été prélevés en entrée de la STEU *Seine Centre* pendant deux périodes distinctes (avril 2015 - juin/juillet 2016). Ces échantillons ont été caractérisés notamment en spectrométrie de fluorescence 3D afin d’évaluer les variabilités qualitative et quantitative de la MOD en entrée de STEU au cours de la journée et entre deux saisons différentes.

1.1.1. Prélèvements

Les échantillons ont été prélevés en entrée de la STEU *Seine Centre* du Syndicat Interdépartemental pour l’Assainissement de l’Agglomération Parisienne (SIAAP). La Figure 19 présente l’emplacement des différentes STEU du SIAAP (*Seine Morée* 50 000 m³.j⁻¹ ; *Marne Aval* 75 000 m³.j⁻¹ ; *Seine Centre* 240 000 m³.j⁻¹ ; *Seine Grésillons* 300 000 m³.j⁻¹ ; *Seine Amont* 600 000 m³.j⁻¹ ; *Seine Aval* 1 700 000 m³.j⁻¹).

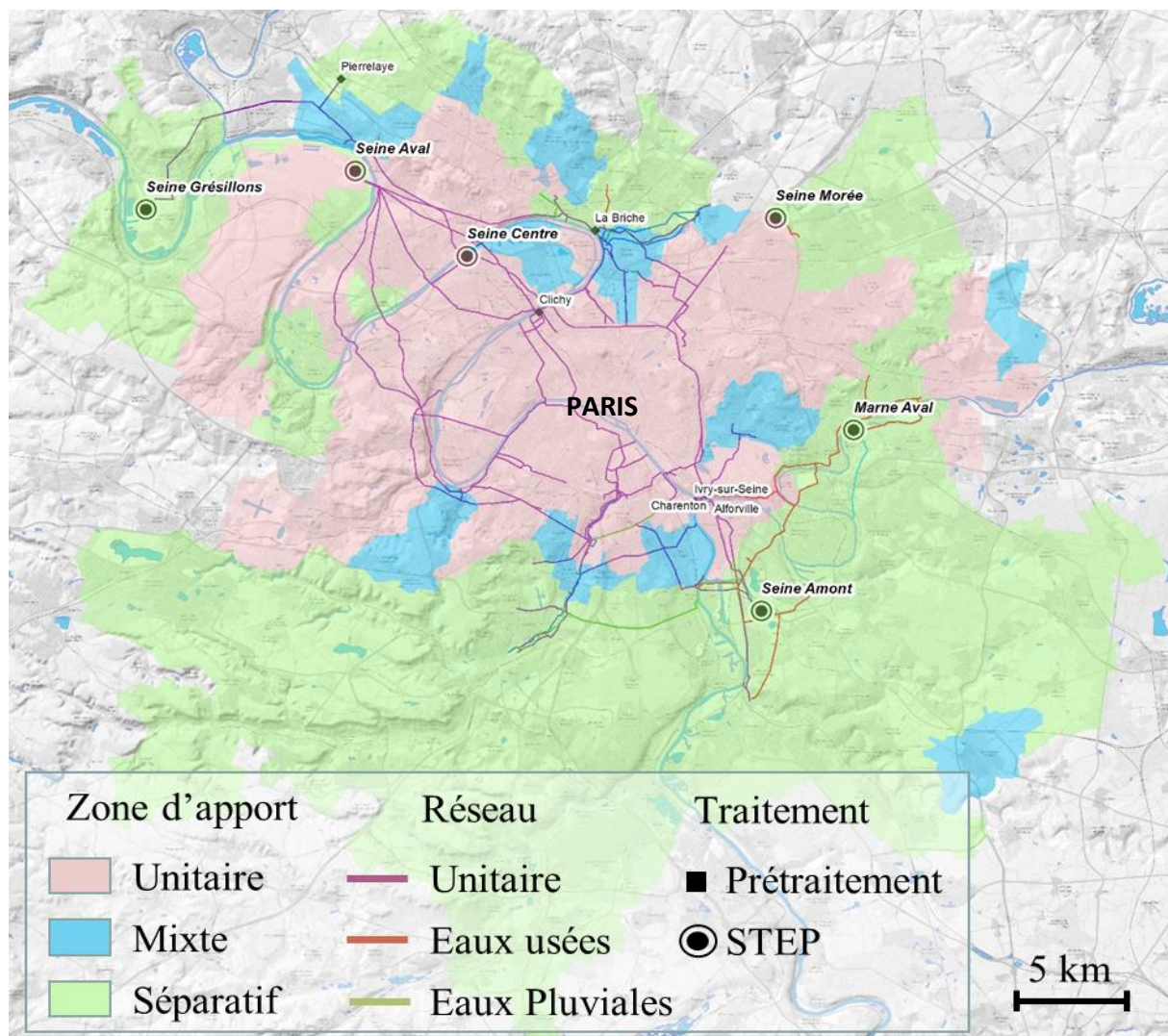


Figure 19 : Carte du réseau d’assainissement du SIAAP (source SIAAP) et emplacement des différentes stations d’épurations de l’agglomération parisienne

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Cette STEU présente une capacité de traitement de 240 000 m³.j⁻¹ et reçoit les eaux usées d’un bassin versant principalement domestique (90 %) transportées par un réseau unitaire. Les caractéristiques de sa filière de traitement des eaux usées sont présentées dans le chapitre IV.

Dans l’objectif d’étudier la composition du signal de fluorescence des eaux brutes de cette STEU, 69 échantillons d’eaux usées (eaux brutes) ont été prélevés de manière ponctuelle en entrée de la filière de traitement des eaux (entrée de station).

Chaque échantillon d’un volume de 2 L a été prélevé dans des bouteilles en polyéthylène entre 9h30 et 18h00 avec un espacement d’au moins 1h30 entre chaque prélèvement sur la période du 20 au 30 avril 2015 (n = 31) ainsi que du 14 juin au 12 juillet 2016 (n = 38). En raison d’une importante quantité de particules en suspensions, les échantillons ont été préfiltrés avec des filtres GF/D (Whatman®) de porosité 1,4 µm juste avant d’être filtrés le jour du prélèvement avec des filtres GF/F d’une porosité de 0,7 µm (Whatman®) en fibres de verre puis conservés à 4°C et l’obscurité dans des flacons de 250 mL en polyéthylène jusqu’à leur analyse le lendemain.

1.1.2. Caractérisation physico-chimique

1.1.2.1. Paramètres globaux

A chaque prélèvement, les paramètres globaux suivants ont été analysés : azote ammoniacal (NH₄⁺), azote nitreux (NO₂⁻), azote nitrique (NO₃⁻), la demande biochimique en oxygène (DBO₅) totale réalisée sur eau brute et soluble réalisée sur eau filtrée, le carbone organique dissous (COD), le carbone organique total (COT), demande chimique en oxygène totale (DCO) et soluble (DCOs), les matières en suspension (MES). Ces paramètres ont été analysés par le laboratoire certifié du SIAAP accrédité COFRAC localisé à Colombes (92). Le Tableau 5 regroupe les différentes méthodes d’analyses pour chaque paramètre étudié.

Tableau 5 : Liste des méthodes d’analyses utilisées pour chacun des paramètres analysés

Paramètres suivis	Méthode de mesure associée
Azote ammoniacal (NH ₄ ⁺)	NF EN ISO 11732
Azote nitreux (NO ₂ ⁻)	NF EN ISO 13395
Azote nitrique (NO ₃ ⁻)	NF EN ISO 13395
DBO ₅	NF EN 1899-2 (T90-103-2)
DBO ₅ soluble	NF EN 1899-2 (T90-103-2) + filtration
COT	NF EN 1484
COD	NF EN 1484 + filtration
DCO	ISO 15705
DCO soluble	ISO 15705 + filtration
MES	NF EN 872 (T90-105)

La concentration en COD des échantillons d’eaux brutes prélevés pendant la période d’avril 2015 a été déterminée par le laboratoire certifié du SIAAP accrédité COFRAC selon la méthode de l’oxydation chimique. *A contrario*, la concentration en COD des échantillons de la période de juin - juillet 2016 a été obtenue d’après deux méthodes différentes (voie chimique ou thermique). Ces deux méthodes n’oxydant pas de façon équivalente la MOD de l’échantillon analysé, des différences de résultats sont possibles ne permettant pas de comparer avec certitude les concentrations en COD obtenues pour ces deux périodes. Par contre, il demeure possible de comparer les évolutions quotidiennes du COD car tous les échantillons d’un même jour ont été analysés selon la même méthode.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

1.1.2.2. Mesures optiques

Avant toute analyse spectrale, les échantillons ont été amenés à 20°C afin d’éviter toute extinction de fluorescence d’origine thermique. Les mesures d’absorbance ultra-violet/visible et de spectrométrie de fluorescence 3D ont été réalisées au service expertise et prospective (SEP) à la direction innovation et environnement (DIE) du SIAAP localisé à Colombes (92).

1.1.2.2.1. Absorbance UV-VIS

Un spectrophotomètre UV-Vis (UviLine 9400, Seconam) équipé d’une lampe Xénon et d’une cuve en quartz de 1 cm de trajet optique a été utilisé. La mesure d’un blanc d’eau ultra-pure est effectuée avant toute série d’analyse. Celui-ci est automatiquement soustrait aux mesures suivantes par l’appareil. Entre chaque échantillon, la cuve est rincée à l’eau ultra pure et essuyée avec du papier optique afin d’éviter toute trace pouvant perturber l’analyse spectrale. Pour chaque échantillon, le SUVA₂₅₄ (Specific Ultra-Violet Absorbance) à 254 nm a été déterminé. Il s’agit de la valeur de l’absorbance à une longueur d’onde fixé (ici 254 nm) normalisée par la concentration en COD :

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

Avec :

Abs₂₅₄ : Absorbance à 254 nm en cm⁻¹.

[COD] : Concentration en carbone organique dissous en mgC.L⁻¹.

Le SUVA₂₅₄ permet l’évaluation du caractère aromatique de la matière organique présente dans l’échantillon. Un SUVA₂₅₄ inférieur à 3 L.mgC⁻¹.m⁻¹ est caractéristique d’une eau contenant principalement de la matière organique non humique, hydrophile et de faible poids moléculaire tandis qu’un SUVA₂₅₄ supérieur à 4 L.mgC⁻¹.m⁻¹ est caractéristique d’une eau contenant de la matière organique hautement hydrophobe et aromatique avec un poids moléculaire important (Swietlik et Sikorska, 2006).

1.1.2.2.2. Spectrométrie de fluorescence 3D

Les spectres de fluorescence 3D ont été obtenus via un spectrofluorimètre (FP-8300, JASCO, Japon, Figure 20) possédant une lampe Xénon (150 Watts) comme source d’excitation. Une cuve en quartz de 1 cm de chemin optique a été utilisée.

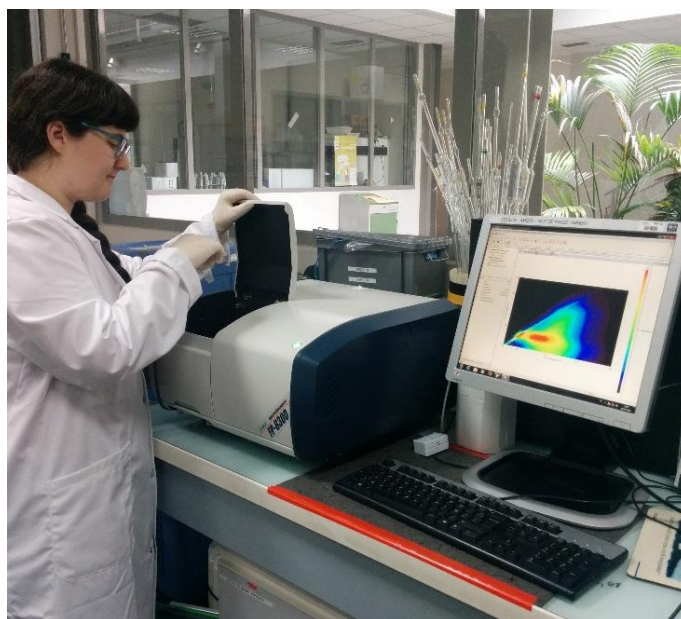


Figure 20 : Photographie du spectrofluorimètre Jasco FP-8300

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Une heure après l’allumage, un blanc est réalisé avec de l’eau ultra-pure avec les paramètres suivants : 240 - 450 nm avec intervalles de 5 nm en excitation et 250 - 600 nm avec intervalles de 2 nm en émission, pour une vitesse de scan de 1000 nm/min, un temps de réponse de 0,1 s et un voltage de 387 V pour le photomultiplicateur (PMT). Entre chaque prise d’essai, un auto-zéro est effectué.

Pour toutes les analyses, les bandes passantes d’excitation et d’émission ont été fixées à 5 nm. Le spectre Raman de l’eau ultra-pure est mesuré afin de pouvoir prendre en compte, lors du traitement des spectres, la variabilité dans le temps de la lampe de l’appareil. En outre, la normalisation des spectres de fluorescence par l’aire du pic Raman permet d’exprimer l’intensité de fluorescence les spectres en unités Raman (et non en unités arbitraires) et ainsi de comparer des spectres obtenus avec différents fluorimètres. Ce spectre va de 350 - 360 nm en excitation avec intervalles de 5 nm et de 365 à 410 nm en émission avec intervalles de 0,5 nm. Avec une vitesse de scan de 1000 nm/min, un temps de réponse de 0,1 s et un voltage de 387 V pour le PMT. Afin d’éviter tout effet de filtre interne, les échantillons sont dilués avec de l’eau ultra pure pour que leur Abs_{254} ne dépasse pas 0,05 (Lakowicz, 2006).

Les échantillons sont analysés avec des paramètres identiques à ceux utilisés pour mesurer le blanc. Entre chaque échantillon, la cuve est rincée à l’eau ultra pure et essuyée pour éviter toute trace pouvant perturber l’analyse spectrale. Le contrôle de l’appareil et l’acquisition des spectres sont réalisés par le logiciel SpectraManager. Des blancs de manipulations ont été réalisés afin de mettre en évidence d’éventuelles contaminations (flaconnage, filtres, etc.). Le protocole sera appliqué à l’ensemble des échantillons analysés en spectrométrie de fluorescence 3D dans le cadre de ce travail.

1.1.2.2.3. Traitement des données de fluorescence

1.1.2.2.3.1. Prétraitement des données de fluorescence

Le logiciel Spectramanager II permet d’importer sous format csv, les données issues des spectres de fluorescence 3D mesurés. Pour chaque échantillon, une procédure de correction du signal de fluorescence décrite ci-après est appliquée. En premier lieu, les spectres sont normalisés par l’aire du pic Raman (issue de 350 nm d’excitation et 383 - 410 nm d’émission). Ensuite le blanc journalier, lui-même normalisé par l’aire du pic Raman, est soustrait aux échantillons. Si l’échantillon a été dilué afin d’éviter un effet filtre, le spectre obtenu est multiplié par le facteur de dilution appliqué. Ces étapes peuvent être automatisés à l’aide d’une macro Excel (matrice VBA).

1.1.2.2.3.2. Fluorophores et indices de fluorescence

Le Tableau 6 rassemble les caractéristiques des principaux fluorophores identifiés dans la littérature.

Tableau 6 : Principaux fluorophores de la matière organique décrits dans 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
A	α'	230 – 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
C	α	330 – 370	420 - 480	Substances type humiques
M	β	310 – 320	380 - 420	Matériel récent, composante biologique
B	γ	270 – 280	300 - 320	Tyrosine
T	δ	270 – 280	320 - 380	Tryptophane

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Nous ne calculerons pas ces indices de fluorescence dans ce travail mais nous utiliserons leur emplacement sur les spectres de fluorescence à titre de comparaison avec les caractéristiques des composantes de fluorescence obtenues via l’algorithme de décomposition PARAFAC.

La caractérisation de la matière organique dissoute peut passer également par le calcul d’indices de fluorescence caractéristiques : l’indice d’humification (HIX) et le biological index (BIX). Le HIX permet de comparer des échantillons en termes de maturation de la MOD par l’étude du rapport C/H (Zsolnay, 2003).

Pour des valeurs élevées, le HIX caractérise un matériel organique fortement humifié témoignant d’une origine terrigène prépondérante. A l’inverse, pour des valeurs faibles, cet indice indique la présence d’un matériel organique peu mature, d’origine récente et autochtone. Ainsi, les valeurs intermédiaires traduisent un mélange de MOD récente et humifiée. Il est calculé en effectuant le rapport des aires entre les domaines H et L du spectre d’émission pour une excitation à 254 nm. Ces deux domaines sont délimités entre les longueurs d’ondes d’émission 300 et 345 nm (pour L) et entre 435 et 480 nm (pour H). Vacher (2004) propose à partir des valeurs de l’indice HIX d’établir la typologie de la MOD présentée dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Origines et caractéristiques de la MOD selon le HIX

Indice	Valeur du HIX	Caractéristiques de la MOD
HIX	10-16	Caractère humique avec apport terrigènes fort
	6-10	Composante humique importante + composante autochtone récente
	4- 6	Caractère humique terrigène faible + composante autochtone récente
	<4	Origine biologique ou bactérienne aquatique

Le biological index (BIX) permet d’évaluer l’importance de la contribution autochtone récente. Il est déterminé selon le rapport de l’intensité de fluorescence émise au couple de longueurs d’ondes Ex 310 nm/Em 380 nm en fonction de celle obtenue à Ex 310 nm/Em 430 nm (Vacher, 2004). Ses gammes de valeurs possibles associées aux caractéristiques de la MOD sont présentées dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Origine et caractéristiques de la matière organique selon le BIX

Indice	Valeur du BIX	Caractéristiques de la MOD
BIX	0,6-0,7	Faible activité biologique
	0,7-0,8	Activité biologique moyenne
	0,8-1	Forte activité biologique
	>1	Origine biologique ou bactérienne aquatique

1.1.2.2.3.3. Parallel factor Analysis (PARAFAC)

Le Parallel Factor Analysis (PARAFAC) est un algorithme trilinéaire de décomposition de données applicable aux matrices de fluorescence 3D d’excitation-émission. Cette méthode utilise un algorithme d’alternance des moindres carrés qui minimise la somme des résidus aux carrés des modèles en trois dimensions (Stedmon et Bro, 2008). PARAFAC est capable d’estimer le nombre de fluorophores et leur concentration relative dans chacun des échantillons du jeu de données (Bro, 1997 ; Stedmon et al., 2003 ; Bieroza et al., 2011).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Cet algorithme sépare les données du signal de façon trilineaire avec un membre résiduel selon l’équation suivante :

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

Avec x_{ijk} qui représente l’intensité de fluorescence de l’échantillon i pour le couple de longueurs d’ondes d’excitation et d’émission (j,k) . F est le nombre de composantes dans le modèle. a_{if} est directement proportionnel à la concentration du fluorophore f dans l’échantillon i , défini par des « scores ». b_{jf} et c_{kf} sont des estimations du spectre d’émission et d’excitation pour le composant f , définies comme des « loadings ». ε_{ijk} est la variance non prise en compte par le modèle.

La modélisation PARAFAC a été réalisée sous MATLAB[®] R2013b (Mathworks, Natick, MA, USA) en utilisant la toolbox DrEEM (Murphy et al., 2013), pour un nombre total de 69 échantillons d’eaux usées d’entrée de la STEU *Seine Centre*. Une contrainte de non négativité a été appliquée sur les loadings d’excitation et d’émission. Les longueurs d’ondes d’excitation inférieures à 250 nm et d’émissions inférieures à 300 nm ont été éliminées afin de diminuer l’impact du bruit. Des modèles avec différents nombres de composantes ont été testés afin de mettre en évidence les échantillons aberrants via l’analyse de la forme et de l’influence des longueurs d’ondes excitations et d’émissions de chaque modèle créé. Le nombre final de composantes est déterminé sur la base diagnostique du core consistency (Bro et Kiers, 2003) et de la split half validation (Stedmon et Bro, 2008).

Les composantes de fluorescence déterminées par PARAFAC sont par la suite comparées avec les fluorophores issus de la littérature et de la base de composantes « OpenFluor » (<http://www.openfluor.org/>). Nous considérerons ici que le « score » des composantes est proportionnel à la concentration des différentes composantes (Stedmon et Bro, 2008).

1.2. Fractionnement de la matière organique dissoute selon l’hydrophobicité

Comme cela a été montré dans la partie bibliographique, la MOD des eaux usées présente une fluorescence principalement de type protéique mais la fluorescence associée à des composés de type humiques n’est pas du tout négligeable. La nature de ces composés qui ont des propriétés de fluorescence similaires à celles des substances humiques est peu connue d’autant que des molécules organiques de synthèse (ex : agents azurants) sont susceptibles de fluorescer dans les mêmes zones de longueurs d’onde d’excitation-émission du spectre de fluorescence. Cette partie va nous apporter des informations complémentaires sur la nature des composés qui fluorescent dans les zones de fluorescence de type humique du spectre de fluorescence 3D, notamment pour les eaux usées en entrée de STEU. En effet, les composés humiques (hydrophobes) sont censés être retenus par la première résine (DAX-8) lors du fractionnement. Ainsi, l’analyse des différentes fractions en spectrométrie de fluorescence 3D pourrait donc nous renseigner sur la nature réellement humique de ces composés.

Afin d’apporter des éléments de réponse à ces questionnements, le COD contenu dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* a été fractionné selon son hydrophobicité et les différentes fractions obtenues ont été analysées en fluorescence 3D.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Nous allons également comparer la nature des molécules (en termes d’hydrophobicité) à l’origine de la fluorescence dans les zones humiques dans différents types d’échantillons :

- Eaux brutes de la STEU *Seine Centre*.
- Eaux provenant du milieu récepteur sous faible pression urbaine.
- Acides fulviques purifiés de la rivière Suwannee (notre référence d’acides fulviques).
- Solutions de détergents avec ou sans agents azurants.

Cela nous permettra de comparer la nature des molécules qui fluorescent dans les zones humiques provenant d’échantillons dont la typologie est très différente. L’ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette partie sont issus des travaux de fin d’études de master 2 Systèmes Aquatiques et Gestion de l’Eau (SAGE) de Zolaïka Ghabara (Ghabara, 2016).

1.2.1. Prélèvements et préparation des échantillons de référence

Afin de disposer d’éléments de comparaison avec l’eau usée de l’entrée de la STEU *Seine Centre*, des échantillons issus du milieu récepteur ainsi que des acides fulviques purifiés ont été prélevés/préparés pour subir en parallèle des échantillons de STEU un fractionnement selon l’hydrophobicité.

- Un prélèvement de 4 L d’eau usées d’entrée de la STEU *Seine centre* (Colombes, 92) a été réalisé le 11/05/16.
- Un prélèvement de 4 L d’eau a été effectué le 09/05/16 dans le *Ru du Goderu* situé dans la forêt de Compiègne (Oise).
- Un prélèvement de 4 L d’eau de Seine a été réalisé le 06/06/16 en période de Crue à l’amont des principaux rejets de l’agglomération parisienne à Choisy-le-Roi (Val-de-Marne).

Tous ces prélèvements ont été réalisés dans des flacons en verre ambrés préalablement grillés pendant 5 h à 500°C. Après filtration avec des filtres GF/F d’une porosité de 0,7 µm (Whatman®), les échantillons sont ensuite conservés à 4°C et à l’obscurité jusqu’au début du fractionnement réalisé dans les 24 heures suivant les prélèvements.

- Une solution d’acides fulviques purifiés (par fractionnement) obtenus auprès de la Société Internationale des Substances Humiques (IHSS) (Standard II, 2S101F) a été préparée à une concentration de 10 mgC.L⁻¹ avec le pH ajustée à 8. Les acides fulviques sont originaires de la rivière « Suwannee », qui débute dans les marais d’Okefenokee au sud de la Géorgie aux États-Unis. La matière organique dissoute présente dans ces eaux est principalement issue de la décomposition des plantes provenant des zones boisées environnantes. Ces acides fulviques seront considérés comme représentatifs de la fluorescence des acides fulviques issus du milieu naturel.
- Deux solutions de détergents ont été préparées. La première solution contient deux lessives avec agents azurants (Le Chat® + Mir®). La seconde contient deux lessives sans agents azurants (Persil® + Ariel®).

Ces échantillons proviennent d’une campagne de dons volontaires de lessives (liquides/poudres) réalisée auprès des personnels du LEESU. Un ensemble de 13 lessives ont été récoltées. Les analyses d’adoucissants en spectrométrie de fluorescence 3D n’ayant pas permis de mettre en

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

évidence la présence de fluorophores au seuil de sensibilité utilisé, seuls les échantillons de lessives ont fait l’objet d’un fractionnement selon l’hydrophobicité.

L’ensemble des échantillons préparés au laboratoire sont conservés à 4°C, à l’abri de la lumière, dans des bouteilles en verres ambrées.

1.2.2. Protocole de fractionnement selon l’hydrophobicité

Le protocole de fractionnement utilisé dans ce manuscrit est basé sur des travaux précédemment réalisés au laboratoire (Pernet-Coudrier, 2010 ; Matar, 2012 ; Soares, 2016) eux même adaptés de la méthode développée par Malcom et MacCarthy (1992). Cette technique de chromatographie basée sur l’utilisation de résines en séries (DAX-8/XAD-4/AGMP-50/AGMP-1), permet de séparer la MOD selon son hydrophobicité et de mettre en évidence la proportion des fractions hydrophobes (HPO), transphiliques (TPI) et hydrophiles (HPI) de la MOD présente dans l’échantillon étudié.

1.2.2.1. Les résines utilisées

Quatre résines chromatographiques ont été utilisées : deux résines macroporeuses non ioniques (DAX-8, XAD-4) ainsi que deux résines échangeuses d’ions (anionique : AGMP 1 ; cationique : AGMP 50). Les phénomènes d’absorptions mis en jeu diffèrent d’une résine à l’autre. Ils sont d’ordre physique (type Van Der Waals) pour les résines DAX-8 et XAD-4. A l’inverse, le fonctionnement des résines ioniques AGMP-50 et AGMP-1 repose sur des interactions de type électrostatique entre le matériau adsorbant et les composés fixés.

La résine DAX-8 Superlite® (Supelco), de type ester acrylique, présente des pores de diamètre compris entre 20 et 60 Å et une surface spécifique de 160 m².g⁻¹. La résine XAD-4 Amberlite®, de type styrène-divinylbenzène, comporte des pores de diamètre de 40 Å avec une surface spécifique de 725 m².g⁻¹. La résine AGMP-50 (Bio-Rad) est composée d’un squelette de polystyrène divinylbenzène greffé avec des groupements de type acide sulfonique (R-SO₃⁻) avec une surface spécifique de 35 m².g⁻¹. La résine AGMP-1 (Bio-Rad) est composée d’un squelette de polystyrène divinylbenzène greffé avec des groupements de type ammonium quaternaire (R-CH₂N(CH₃)₃⁺) pour une surface spécifique de 23 m².g⁻¹.

1.2.2.2. Le conditionnement des résines et le lavage

L’ensemble du matériel utilisé (tuyaux en téflon, flaconnage en verre, colonnes en acrylique) a été nettoyé au détergent (TFD4, 5 %), puis a été rincé à l’eau ultra-pure. L’ensemble de la verrerie a ensuite été grillé au four pendant 5h à 500°C. Avant toute première utilisation des résines, celles-ci doivent subir une étape de conditionnement. Les résines DAX-8 et XAD-4 subissent un premier lavage à la soude (0,1 mol.L⁻¹) durant une semaine sous agitation. Un deuxième lavage des résines est effectué dans un extracteur solide-liquide (Soxhlet) pendant 24h en présence de dichlorométhane puis sur une période de 48h avec de l’acétonitrile (Aiken, 1992).

Le protocole de conditionnement des résines échangeuses d’ions AGMP-50 et AGMP-1 diffère de celui des résines non ioniques DAX-8 et XAD-4. Un premier lavage est opéré avec de l’acide chlorhydrique (1 mol.L⁻¹) puis avec de la soude (0,5 mol.L⁻¹) sous agitation pendant une semaine chacun. Un second lavage est ensuite réalisé dans un extracteur solide-liquide avec du méthanol sur une durée de 24h. Enfin, ce dernier lavage est réitéré en présence de n-pentane.

Pour l’ensemble des résines, une série de rinçages est réalisée avec de l’eau ultra-pure entre chaque lavage. Afin de vérifier l’efficacité du protocole de lavage des résines, une ultime série de rinçage à l’eau ultra pure est réalisée jusqu’à obtention d’une valeur de concentration en COD inférieure à 0,5 mgC.L⁻¹.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

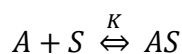
Les colonnes en acrylique sont remplies de 10 à 12 mL de résine. L'ensemble du système (tuyaux et colonnes remplies de résines) est rincé par percolation d'eau ultra-pure jusqu'à obtenir une valeur de concentration en COD inférieure à 0,5 mgC.L⁻¹ dans les blancs. Des mesures de fluorescence sont également réalisées à chaque sortie du montage afin de contrôler la présence de matière organique fluorescente résiduelle. Les intensités de fluorescences mesurées doivent être équivalentes aux intensités de fluorescences obtenues lors de la mesure du blanc (eau ultra-pure).

1.2.2.3. Le fractionnement de la MOD

Avant fractionnement sur les résines, l'échantillon est filtré avec un filtre en microfibrilles de verre de porosité 0,7 µm (GF/F, Whatman®) et acidifié à pH 2 avec de l'acide chlorhydrique (1 M). Un volume de 2 L est injecté via un tuyau en téflon à l'aide d'une pompe péristaltique pour un débit de 10 volumes d'échantillon par volume de résine et par heure (10 v/v/h), représentant un débit environ égal à 2 mL.min⁻¹.

Les composés hydrophobes (HPO) tels que les substances humiques sont adsorbés par la résine DAX-8. Les composés transphiliques (TPI) sont retenus par la résine XAD-4. Ainsi, la sortie de résine XAD-4 contient la fraction hydrophile totale (HPI totale). La résine AGMP-50, échangeuse de cations, retient la fraction hydrophile basique (HPI-B). En sortie de la résine AGMP-50, le pH de l'échantillon est remonté à 9 (ajouts de NaOH) avant passage sur la dernière résine AGMP-1 où seule la fraction hydrophile acide (HPI-A) est retenue. L'effluent final comporte alors la fraction hydrophile neutre (HPI-N) qui n'est retenue par aucune de ces résines.

La fixation d'un composé (soluté S) à l'intérieur des pores d'un matériau solide (adsorbant, A) peut être schématisée de la manière suivante :



Avec K coefficient de partage. Le facteur de capacité (k') est obtenu en multipliant K par la porosité de la résine utilisée. Pour Leenheer (1981), les substances humiques sont définies par la rétention à 50 % d'un composé présentant un k' de 50 sur résine DAX-8. Cette définition opérationnelle des substances humiques, validée par l'IHSS, est utilisée dans de nombreuses études (Aiken et al., 1992 ; Leenheer, 1981 ; Croué, 2004). Il a été montré que l'utilisation d'un facteur de capacité k' compris entre 50 et 100 n'affectait que très faiblement la répartition du COD (Labanowski, 2004). Lors de cette étude l'ancienne résine DAX-8 a été remplacée par la nouvelle résine DAX-8, ayant des propriétés de sorption et de désorption plus précises (Peuravuori et al., 2002b). Le facteur de capacité k' appliqué ici est compris entre 54 et 88 tout au long des différents fractionnements effectués.

Chaque colonne comporte une sortie en dérivation contrôlée via un robinet permettant de collecter des échantillons en sortie de chacune des résines. L'ensemble des échantillons a été fractionné en duplicata. Le pH des différentes aliquotes obtenues en sortie de résines est par la suite remonté à pH 8 avant analyse du COD de l'absorbance à 254 nm et de la spectrométrie de fluorescence 3D (Figure 21).

Une fois le fractionnement effectué, les résines peuvent être reconditionnées pour d'autres utilisations. Pour ce faire deux cycles de lavage à l'acétonitrile/eau (75/25) sont réalisés, le premier de 1 heure et le deuxième de 12 heures. Enfin ce protocole de reconditionnement des résines se termine par un rinçage à l'eau ultra-pure jusqu'à obtention d'une concentration en COD inférieure à 0,5 mgC.L⁻¹. Les résines sont ensuite conservées dans de l'eau ultra-pure dans un flaconnage en verre ambré.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

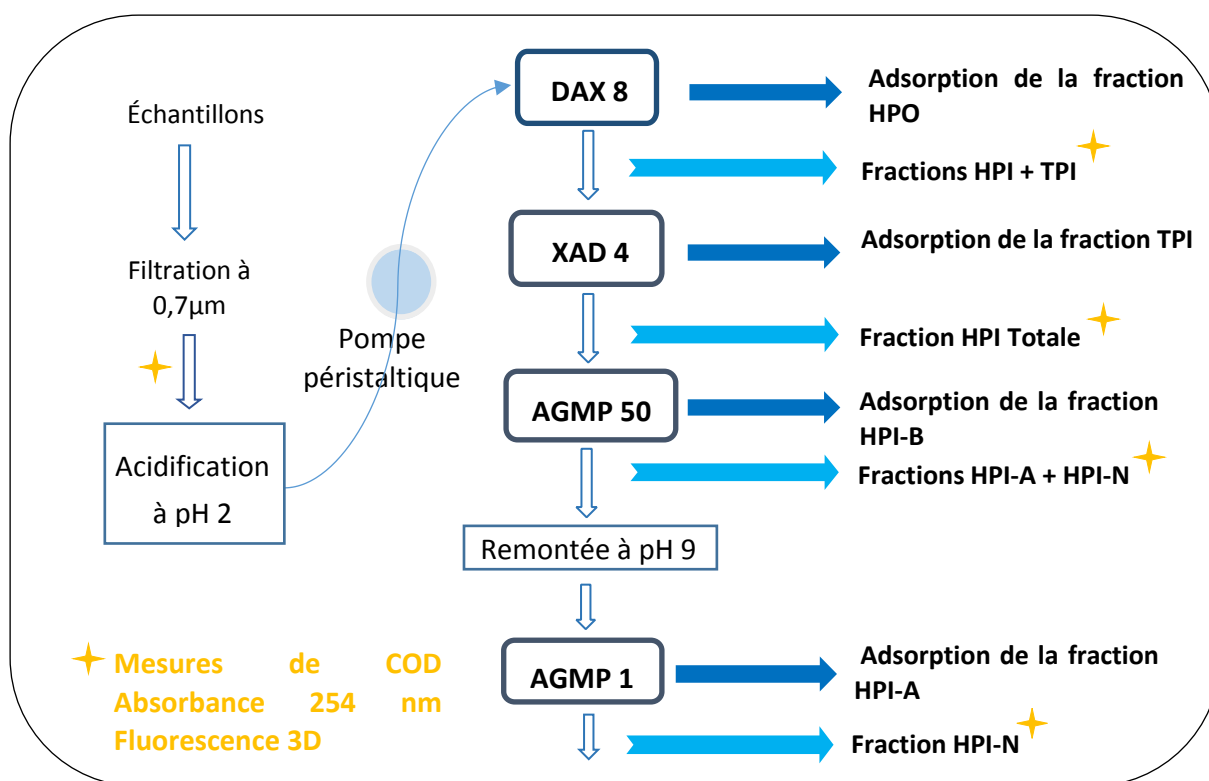


Figure 21 : Schéma du protocole de fractionnement de la Matière Organique Dissoute MOD. (HPO : fraction hydrophobe ; TPI : fraction transphillique ; HPI : fraction hydrophile ; HPI-B : fraction hydrophile basique ; HPI-A : fraction hydrophile acide ; HPI-N : fraction hydrophile neutre)

1.2.3. Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D

L'analyse par spectrométrie de fluorescence 3D des échantillons et des fractions obtenues a été effectuée selon le même protocole que dans la partie A.I-1.1.2.2.2.

Les spectres obtenus n'ont pas bénéficié d'un traitement par décomposition spectrale (PARAFAC) étant donné le faible nombre d'échantillons obtenus dans cette partie ($n = 20$). Néanmoins, une approche « peak-picking » basée sur l'emplacement des maxima de longueurs d'onde d'excitation-émission des composantes du modèle PARAFAC précédemment identifié dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (développé partie A.I-2.1.1.3) a été adoptée ici. Cette méthodologie permettra de comparer le comportement des familles de fluorophores identifiées dans les eaux brutes de STEU avec les signatures de fluorescences obtenues pour différentes matrices (eaux du milieu naturel/acides fulviques/détergents avec ou sans agents azurants).

1.3. Caractérisation de la biodégradabilité de la matière organique dissoute

Outre le fractionnement de la MOD selon son hydrophobicité, la caractérisation de la biodégradabilité de la MOD a également été entreprise. Elle permettra de répondre à différents questionnements :

- Comment le signal de fluorescence des eaux brutes filtrées est susceptible d'évoluer sous l'action d'une communauté bactérienne ?
- Quelles sont les zones du spectre de fluorescence qui sont liées à la MOD biodégradable ou non biodégradable ?

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

- Sachant que les substances humiques sont globalement moins biodégradables que les protéines, est-on réellement en présence de composés de type substances humiques dans les eaux brutes de STEU ?

Pour ce faire, un dispositif Oxitop® (rapport S_0/X_0 élevé) a été utilisé pour étudier la dégradation ultime de la MOD des eaux brutes filtrés (0,1 μm) entre les jours 0 et 15 d'incubation. L'ensemble des travaux réalisés dans le cadre de cette partie sont issus des travaux de fin d'études de master 2 de Jialu Zhu (J.Zhu, 2016).

1.3.1. Prélèvements

L'eau brute de la STEU *Seine Centre* a été prélevée de façon ponctuelle pour les dates du 24/02/15, 16/03/16 et le 06/04/16. Celle-ci a été filtrée à 0,45 μm (Pall, diamètre 47 mm, polypropylène hydrophile) puis 0,1 μm (Whatman®, diamètre 47 mm en nitrate de cellulose).

1.3.2. Dégradation de la MOD par Oxitop®

L'utilité première du test d'Oxitop® est de suivre l'évolution de la DBO de l'échantillon en fonction du temps et de définir une DBO_n. Dans le cadre de ces travaux, cet appareillage a été utilisé pour étudier l'évolution de la signature de fluorescence de la MOD d'eaux brutes de STEU entre les jours 0 et 15 d'incubation, pour un ratio substrat sur biomasse élevé. Une DBO ultime a été définie à la fin des 15 jours d'expérimentations, pour 3 échantillons d'eaux usées prélevés à l'entrée de la STEU « Seine Centre » (24/02/15, 16/03/16 et le 06/04/16).

Le dispositif Oxitop® (modèle IS12, WTW®) est représenté sur la Figure 22. Cet appareil peut mesurer la conversion d'oxygène en dioxyde carbone via les respirations bactériennes en suivant la dépression induite par la disparition de CO₂ piégée par NaOH. La dépression est mesurée via le capteur de pression localisé dans la tête de mesure. La valeur de DBO est ensuite calculée automatiquement par la tête de mesure via la formule ci-dessous (d'après WTW®) :

$$DBO = \frac{M(O_2)}{R * T_m} * \left(\frac{V_{tot} - VI}{VI} + \alpha \frac{T_m}{T} \right) * \Delta p(O_2)$$

Avec

M(O₂) : Masse moléculaire du dioxygène

R : Constante universelle des gaz parfait

V_{tot} : Volume total pour le flacon

$\Delta p(O_2)$: Différence de la pression partielle d'oxygène

T : Température

T_m : Température pour la mesure de DBO

VI : Volume d'échantillon ajouté

α : Coefficient d'absorption de Bunsen



Figure 22 : Photographie du système Oxitop® utilisé pour la définition de la DBO ultime

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

L’objectif est d’étudier l’évolution de la signature de fluorescence de la MOD pour un échantillon d’eaux usée avant et après incubation. Pour ce faire, des prélèvements sont réalisés aux jours 0 et 15 d’incubation. Un volume de 164 mL d’eau brute filtrée (0,1 μm) est placé dans un flacon à l’aide d’une fiole jaugée de trop-plein Oxitop[®]. Le choix de ce volume est inhérent à la gamme de DBO_5 attendue pour les échantillons étudiés, qui est ici comprise entre 0 et 400 $\text{mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Afin d’inhiber la nitrification, 5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d’Allyl thio-urée sont ajoutés dans le flacon. Deux pastilles de soude sont également placées dans l’intérieur des bouchons afin de piéger le CO_2 . Cette expérimentation est réalisée en duplicatas pour chacune des trois séries d’expérimentations.

Afin de fournir assez de microorganismes pour dégrader la matière organique de l’échantillon filtré à 0,1 μm nous ajoutons dans chaque flacon 0,6 ml d’eau brute non filtrée comme ensemencement.

Après une phase de 30 minutes d’équilibration du système sous agitation, les flacons sont fermés hermétiquement et la mesure est lancée. Une mesure de pression est réalisée toutes les 3 heures dans chaque flacon sur 15 jours via des capteurs intégrés dans les bouchons des flacons. L’ensemble du dispositif est placé dans une salle thermostatée à 20°C.

Des analyses de concentration en COD sont réalisées par le laboratoire de la DIE de Colombes avant et après incubation. Des mesures de spectrophotométrie à 254 nm et de spectrométrie de fluorescence 3D sont également réalisées après filtration des échantillons prélevés aux jours 0 et 15, sur des filtres de porosité 0,7 μm (GF/F, Whatman[®]). Les échantillons sont analysés le jour même de leur prélèvement.

1.3.3. Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D

L’analyse par spectrométrie de fluorescence 3D des échantillons et des fractions obtenues a été effectuée selon le même protocole que dans la partie A-II.1.1.2.2.2

Les spectres de fluorescence obtenus n’ont pas bénéficié de la conception d’un nouveau modèle de décomposition spectrale (PARAFAC) étant donné le faible nombre d’échantillons obtenus dans cette partie ($n = 12$). Néanmoins, une approche « peak-picking » basée sur l’emplacement des maxima de longueurs d’onde d’excitation-émission des composantes PARAFAC obtenues pour les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (A-II.2.1.1.3) a été adoptée ici. Cette méthodologie permettra de suivre la sensibilité à la biodégradation des familles de fluorophores identifiées dans les eaux brutes de STEU.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2. Résultats et discussions

2.1. Etude de la fluorescence de la MOD des eaux usées en entrée de la STEU Seine Centre

L'utilisation des bandes de fluorescence de la MOD issue de la littérature initialement associées à la MOD du milieu naturel permet une première approche de la typologie spectrale des eaux usées d'entrée de STEU (eaux brutes). Cependant, l'application de ces bandes peut être non adaptée à la typologie des eaux usées. Ce type d'approche peut également sembler incomplet, avec notamment le risque de passer outre la présence de certains pics de fluorescence typiques des eaux usées. Une étude du signal de fluorescence par décomposition spectrale a ainsi été réalisée avec l'algorithme de traitement PARAFAC dans l'objectif d'identifier des zones et/ou pics de fluorescence caractéristiques des eaux brutes de STEU.

2.1.1. Modèle PARAFAC

2.1.1.1. Construction du modèle PARAFAC dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre

L'algorithme de décomposition des spectres PARAFAC a été utilisé sur un jeu de données de 69 échantillons d'eaux usées non traitées issus de la STEU *Seine Centre* (Colombes, 92). Ceux-ci ont été prélevés sur la période du 20 au 30 avril 2015 (n = 31) ainsi que du 14 juin au 12 juillet 2016 (n = 38) à différentes heures de la journée.

Des modèles PARAFAC composés de 3 à 10 composantes ont été testés. Le pourcentage maximal d'explication du signal de fluorescence total du jeu de données a été observé pour le modèle à 6 composantes (99,93 %). Aucune augmentation significative de ce pourcentage n'a été reportée pour les modèles avec un nombre de composantes supérieures à 6. Ainsi, les modèles supérieurs à 6 composantes ont été mis de côté dans la suite de cette analyse. Les « loadings » d'excitation-émission des composantes de chacun des modèles testés ont été observés afin d'écarter tous modèles dont les « loadings » des composantes présentaient des allures dites « suspectes » (chutes abruptes, doubles pics d'émission, décomposition incomplète, duplicatas de composantes). Cette analyse nous permet d'éliminer les modèles inférieurs à 4 composantes qui comportaient ce type de problèmes.

Avant de réaliser l'étape de validation du modèle via l'approche du « split analysis », une analyse des résidus obtenus par différence entre le spectre mesuré et modélisé pour l'ensemble des modèles est réalisée. On estimera que le modèle est acceptable, si les résidus observés sont inférieurs ou égaux à 5 %. Des exemples de différents types de résidus obtenus pour les modèles 4 à 6 composantes sont présentés dans la Figure 23.

Le modèle à 4 composantes présente des résidus supérieurs à 5 % pour 80 % des échantillons mesurés. Seuls les échantillons prélevés en début de journée (08h30 - 10h00) présentent de faibles résidus. Ce modèle ne parvient pas à modéliser les composés fluorescents localisés dans la zone des protéines pour les couples de longueurs d'onde suivants: $\lambda_{ex-em} = 275/300$ nm (ex : résidu échantillon B), $\lambda_{ex-em} = 275/350$ nm (ex : résidus échantillon A et C) et $\lambda_{ex-em} = 275/375$ nm (ex : résidu échantillon B). Ce modèle présente également des résidus supérieurs à 5 % pour des composés fluorescents dans la zone des substances humiques à $\lambda_{ex-em} = 350/440$ nm. Ce modèle n'est donc pas retenu.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Le modèle à 5 composantes comporte toujours des résidus supérieurs à 5 % mais pour 30 % du jeu de données. Celui-ci présente une meilleure modélisation des composés fluorescents à $\lambda_{ex-em} = 275/300$ nm et $\lambda_{ex-em} = 275/375$ nm (ex : résidus échantillon B) en comparaison du modèle à 4 composantes. Ainsi les échantillons de mi-journée sont mieux modélisés avec 5 composantes.

Le modèle à 6 composantes ne présente plus de résidus supérieurs à 5 %. L'ajout d'une composante a permis de mieux modéliser les échantillons d'eaux usées prélevés en fin de journée. L'ensemble du jeu de données est modélisé de façon acceptable. Ce modèle a ainsi été retenu.

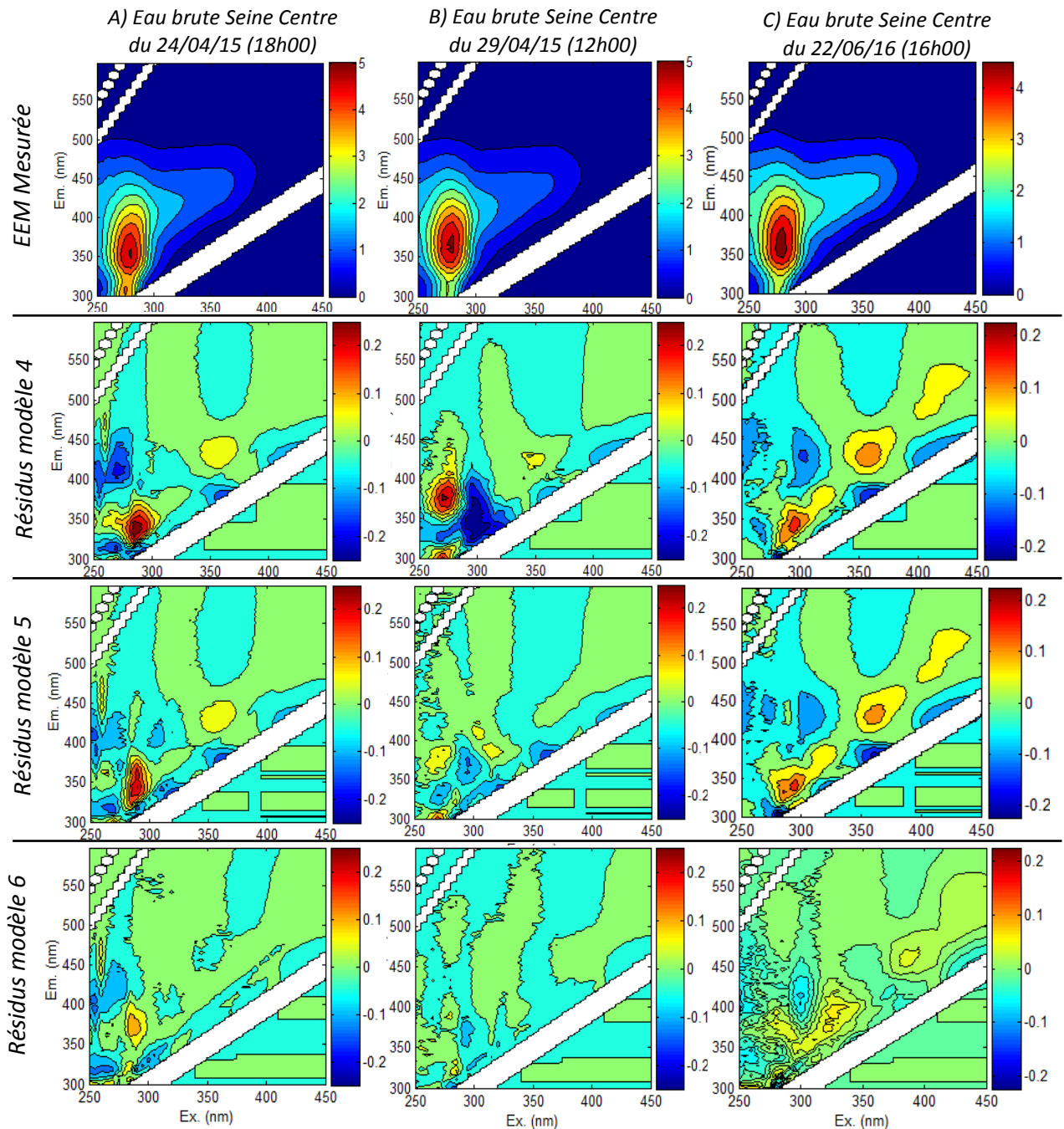


Figure 23 : Exemples de résidus observés dans trois échantillons d'eaux usées de la STEU "Seine Centre" (A, B, C) pour les modèles PARAFAC à 4, 5 et 6 composantes

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Après avoir réalisé une normalisation inverse du jeu de données (afin de retrouver les valeurs initiales de fluorescence dans l’échantillon), le modèle à 6 composantes a été validé via la procédure du « split analysis » selon la méthode décrite dans le tutoriel de Murphy et al., (2013). Les résultats de cette approche sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.1.1.2. Composantes PARAFAC

Les spectres d’excitations-émissions de chaque composante sont présentés dans la Figure 24 avec à titre indicatif l’emplacement des bandes de fluorescence traditionnelles (issues du Tableau 2). L’ensemble des Figures et descriptions suivantes présentent les composantes obtenues en fonction de leur localisation sur le spectre de fluorescence, en partant des composantes présentant des couples de longueurs d’ondes plus élevées vers les composantes présentant les couples de longueurs d’ondes les plus basses.

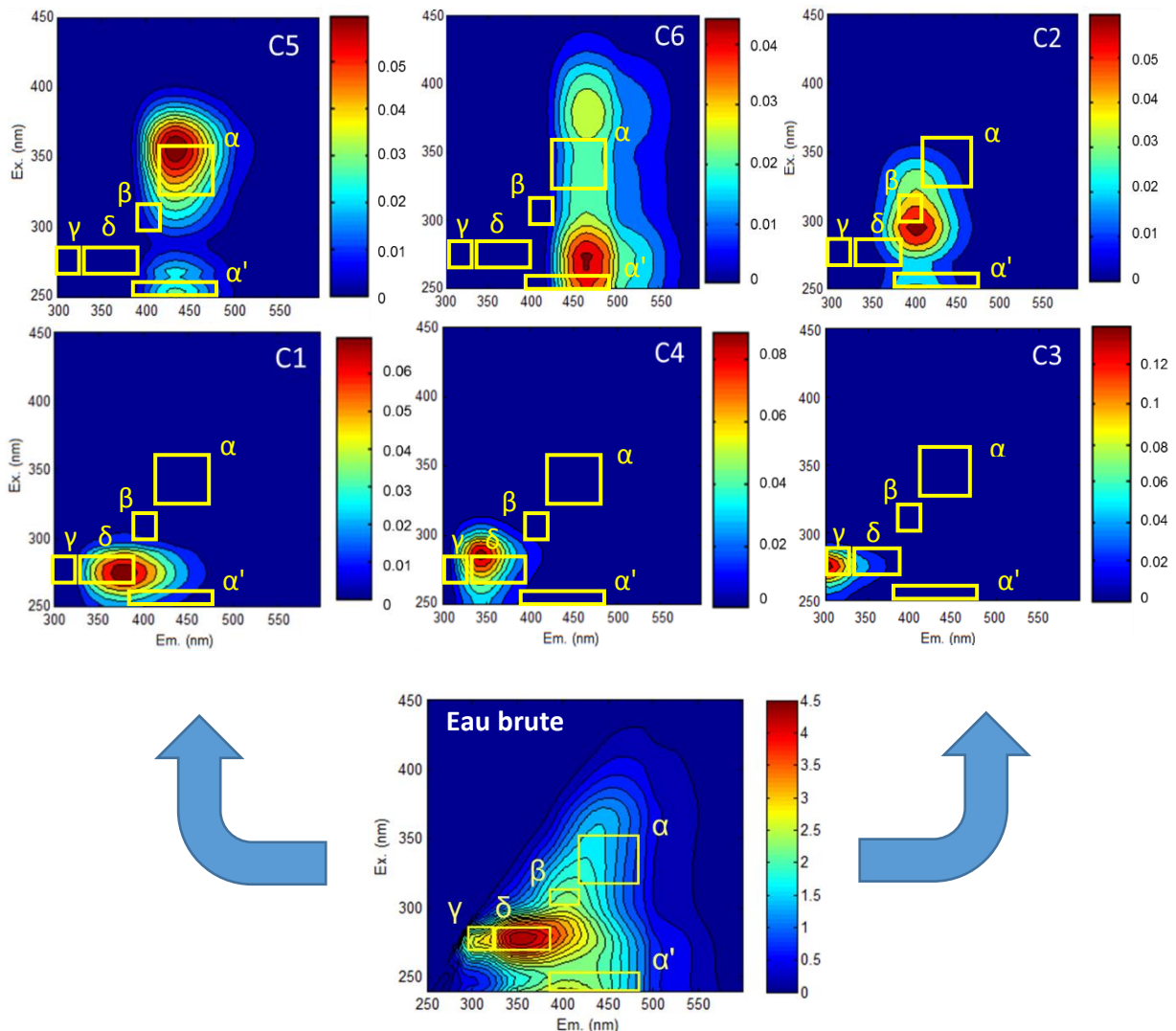


Figure 24 : Exemple de spectre de fluorescence mesuré dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre » et spectre de fluorescence des composantes PARAFAC identifiées

On peut observer que les bandes de fluorescences traditionnelles ne recourent pas l’emplacement de l’ensemble des fluorophores identifiées par PARAFAC. L’utilisation de ces bandes de fluorescence issues de la littérature n’est donc pas parfaitement adaptée pour le traitement du signal de fluorescence observé dans les eaux usées.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Leur utilisation peut notamment induire une sous-estimation de l’intensité de fluorescence de certains fluorophores, tels que les composantes C2 (à cheval sur la zone bêta), C4 (à cheval sur la zone delta), C5 (limite hors de la zone alpha) et C6 (en dehors d’alpha prime).

Les loadings de ces mêmes composantes sont également présentés dans la Figure 25. Les propriétés de chacune des composantes et leurs similitudes avec d’autres études sont regroupées dans le Tableau 9.

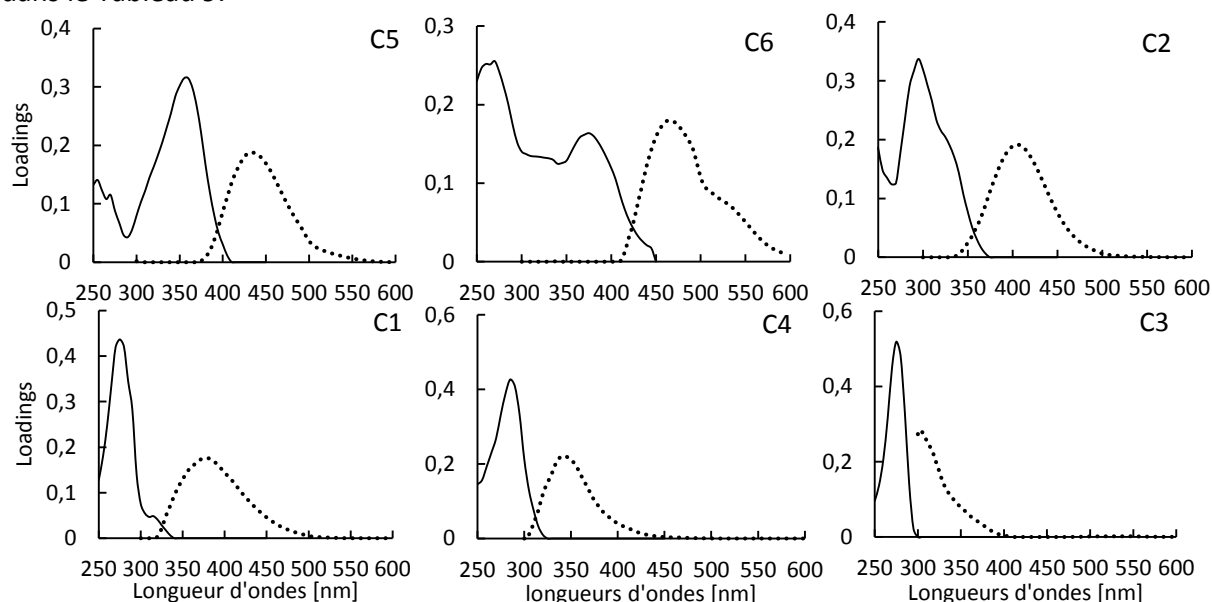


Figure 25 : Loadings des 6 composantes PARAFAC identifiées dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre » en fonction des longueurs d’ondes d’excitation (traits pleins) et d’émission (traits pointillés)

Tableau 9 : Caractéristiques des composantes obtenues par PARAFAC pour l’eau brute de la STEU « Seine Centre »

Cette étude			Études précédentes		
Nom	Ex/Em (nm)	Origine	Ex/Em (nm)	Origine	Références
C5	360 (270)/434	Type substances humiques	330-370/420-480 350/428 360-365/400-440	Pic α Substances humiques C3 Eaux usées /traceur d’enrichissement des eaux Agent azurants	Parlanti (2000) Murphy et al.,(2011) Takahashi et Kawamura (2007)
C6	275 (380)/464	Type substances humiques	250-260/420-480 <250 (370)/464 260 (380)/467	Pic α' Substances humiques C1 type substances humiques visible dans les milieux riches en nutriments et impactés par des rejets de station d’épuration C5 type substances humiques de large poids moléculaires et hydrophobes, observées dans les eaux usées en STEU	Parlanti (2000) Murphy et al., (2011) Guo et al.,(2010)
C2	(<250) 295/404	Issu d’une production biologique récente	310-320/380-420	Pic β Matériel récent, composante biologique	Parlanti (2000)
C1	275/378	Type tryptophane	280/350 270-280/320-380	Pic T Tryptophane Pic δ Tryptophane	Coble (1996) Parlanti (2000)
C4	285/344	Mix d’amino-acides (tyrosine/ tryptophane)	280-290/305-350	C3 Combinaison de tryptophane et tyrosine	Riopel et al.,(2014)
C3	275/304	Protéine, type tyrosine	270/304 275/304	Protéine, tyrosine Tyrosine pure	Murphy et al.,(2011) Wünsch et al.,(2015)

Les valeurs entre parenthèses représentent les pics secondaires

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

De par la nature complexe de la MOD, chaque composante identifiée ne représente pas un fluorophore spécifique, mais un groupement de fluorophores comportant des caractéristiques similaires. Pour ces raisons, nous utiliserons l'appellation « type » pour chaque composante identifiée.

Après comparaison avec la littérature et la banque de données Open Fluor (Murphy et al., 2014, consultée le 01/02/16), les 10 composantes peuvent être classées en trois familles distinctes de composés constitutifs de la matière organique : la MOD de type substances humiques, la MOD de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et enfin, la MOD de type protéique. Les descriptions suivantes présentent les composantes obtenues en fonction de leur localisation sur le spectre de fluorescence

➤ Composantes de type substances humiques

La composante C5 présente deux pics d'excitations à $\lambda_{ex-em} = (270) 360/434$ nm. La localisation de C5 est proche des limites du domaine de fluorescence de la bande α ($\lambda_{ex-em} = 330 - 370/420 - 480$ nm) associée aux composés de type substances humiques (Parlanti et al., 2002). Une composante similaire de type substances humiques, présentant un décalage de 10 nm ($\lambda_{ex-em} = 350/428$ nm) a été observée dans les eaux usées et milieux récepteurs impactés par des rejets de STEU par Murphy et al., (2011). De plus, la composante C5 est également localisée dans la zone de longueurs d'ondes d'excitation-émission des agents azurants ($\lambda_{ex-em} = 360 - 365/400 - 440$ nm) (Takahashi et Kawamura, 2007). Ces produits proviennent des lessives, des produits d'entretiens sanitaires, du papier toilette ou encore des tissus (Takahashi et Kawamura, 2007).

La composante C6 comporte également deux pics d'excitations à $\lambda_{ex-em} = 275 (380)/464$ nm. C6 présente un domaine d'émission proche de celui des composés de type substances humiques fluorescents dans le domaine de longueurs d'ondes de la bande α' ($\lambda_{ex-em} = 250 - 260/420 - 480$ nm) même si celui-ci présente une longueur d'onde d'excitation décalée de 15 nm (Parlanti et al., 2000). L'étude de Guo et al., (2010) a également identifié une composante similaire à C6 dans les influents et effluents d'une STEU. Ils ont relié cette composante à des composés de type substances humiques hydrophobes de poids moléculaire important. Enfin, selon l'étude de Murphy et al., (2011), C6 serait caractéristique de composés de type substances humiques provenant d'environnements riches en nutriments et présents dans les zones impactées par des eaux usées.

La composante C2 est localisée à $\lambda_{ex-em} = (<250) 295/404$ nm. La localisation de cette composante chevauche celle de la bande β ($\lambda_{ex-em} = 310 - 320/380 - 420$ nm) associée aux composés de la matière organique issus d'une activité biologique récente (Parlanti et al., 2000).

Les composantes C2, C5 et C6 ont un double pic d'excitation et un pic d'émission: ce phénomène peut être présenté comme le reflet de la transition entre deux états électroniques ($S_0 \rightarrow S_1$ et $S_0 \rightarrow S_2$) pendant le processus d'excitation résultant en une émission unique (Lakowicz, 2006).

➤ Composantes de type protéique

Le maximum d'excitation de la composante C1 est situé à $\lambda_{ex-em} = 275/378$ nm. Ce pic est similaire au pic T ($\lambda_{ex-em} = 280/350$ nm) précédemment reporté par Coble (1996) et identifié comme étant associé à la fluorescence de composés protéiques de type tryptophane. Néanmoins, cette composante présente un écart de 30 nm de longueur d'onde d'émission avec l'étude de Coble (1996), illustrant son origine STEU spécifique. Enfin, elle fluoresce également dans le domaine de fluorescence δ ($\lambda_{ex-em} = 270 - 280/320 - 380$ nm) également liée aux composés de type tryptophane (Parlanti, 2000).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

La composante C4 a son maximum d’excitation situé à $\lambda_{ex-em} = 285/344$ nm. Cette composante est localisée dans la zone de fluorescence des composés de type protéique entre la zone de fluorescence de la tyrosine et du tryptophane. Une étude réalisée par Moens et al., (2004) précise que la fluorescence des composés de type protéique peut être influencée par la survenue de transferts d’énergies induits par la présence simultanée de composés de type tyrosine et tryptophane liés la même protéine. Ainsi, la composante C4 peut être attribuée à un mélange d’acides aminés de type tyrosine et/ou tryptophane sous forme libres ou liées à des protéines. Cela est cohérent avec l’étude de Riopel et al., (2014), qui a identifié une composante PARAFAC similaire associée à un mélange de composés de type protéique ($\lambda_{ex-em} = 280 - 290/305 - 350$ nm) dans l’influent d’une STEU du nord de l’Ontario (Canada).

La composante C3 présente un maximum d’excitation à $\lambda_{ex-em} = 275/304$ nm. Celle-ci est associée à la fluorescence des composés de type tyrosine (tyrosine pure $\lambda_{ex-em} = 275/304$ nm) (Coble 1996 ; Parlanti et al., 2002). Ces résultats sont en accord avec d’autres études (Dignac et al., 2000 ; Huang et al., 2010) qui ont également identifié que des composés de type tyrosine et tryptophane sont souvent observés dans les eaux usées domestiques.

2.1.1.3. Transposition du modèle PARAFAC vers une approche peak picking

Le modèle de décomposition PARAFAC identifié dans le paragraphe précédent permet de mieux caractériser la fluorescence des eaux d’entrée de STEU. Les scores de celui-ci seront utilisés dans la partie A-II.2.1.2.3 de cette étude afin d’étudier les variations temporelles de la qualité et de la quantité de MOD fluorescente en entrée de STEU. Ces résultats seront également utilisés pour construire des modèles de prédiction des paramètres de suivi usuels de la MOD des eaux brutes de STEU (ex : DBO₅, DCO, etc.). On notera cependant d’une part que l’approche PARAFAC n’est pas encore disponible pour une application *in situ* et d’autre part que son utilisation est très complexe et peu compatible en milieu opérationnel.

Pour pallier cette problématique, une approche de traitement des spectres de fluorescence 3D par peak picking basée sur l’emplacement (couple de longueurs d’onde d’excitation-émission) du maximum de fluorescence de chaque composante PARAFAC issue du modèle précédemment développé pour les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*, sera employée. Celle-ci consistera en l’extraction d’intensités de fluorescence observées à des couples de longueurs d’onde d’excitation-émissions prédéfinis des spectres EEM. La correspondance entre les composantes PARAFAC obtenues et les pics de fluorescence employés par la suite est présentée dans le Tableau 10 ci-après.

Tableau 10 : Correspondance entre composantes PARAFAC développées pour les eaux brutes de la STEU « Seine Centre » et les pics de l’approche peak picking

Approche PARAFAC		Approche peak picking	
Nom composante	Ex-Em (nm)	Nom Pic	Ex-Em (nm)
C5	360 (270)/434	C5	360/434
C6	275 (380)/464	C6	275/464
C2	(<250) 295/404	C2	295/404
C1	275/378	C1	275/378
C4	285/344	C4	285/344
C3	275/304	C3	275/304

Cette méthodologie présente l’avantage d’être basée sur l’emplacement de fluorophores types de la MOD des eaux usées d’entrée de STEU, ce qui permet potentiellement de mieux pouvoir estimer le signal de fluorescence de ces matrices. En effet, la majorité des approches peak picking

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

reportées dans littérature sont basées sur l'emplacement de zones ou de pics de fluorescences issus de la MOD des eaux du milieu récepteur qui peuvent ne pas être adaptés à l'interprétation de la fluorescence des eaux usées. Ainsi l'application de cette méthode de peak picking redéfinie pour les eaux usées d'entrée de STEU, permettra aux gestionnaires de STEU d'appliquer une méthodologie d'interprétation des spectres de fluorescence facile à automatiser et potentiellement transposable *in situ*.

Dans la suite de ce manuscrit, cette méthodologie d'interprétation du signal de fluorescence pourra être appliquée pour l'analyse des spectres de fluorescence d'eaux usées, notamment lorsque le nombre d'échantillons obtenus lors d'expérimentations spécifiques (ex : fractionnement physico-chimique ou biologique) n'est pas suffisant ($20 < n < 30$) pour justifier la construction d'un nouveau modèle de décomposition des spectres de fluorescence (ex : PARAFAC).

Sur les six composantes PARAFAC identifiées dans les eaux brutes, trois d'entre elles sont reliées aux composés de type protéique : la composante C1 de type tryptophane, la composante C3 de type tyrosine et la composante C4 associée à un mélange d'acides aminés. Ainsi C1, C3, C4 semblent associées à des composés organiques issus d'une activité biologique récente, fréquemment présentés comme des indicateurs de l'activité bactérienne (Bridgeman et al., 2013) et d'activités anthropiques (H.Yu et al., 2014).

Les autres composantes présentent des localisations similaires aux composés de type substances humiques de différentes origines et/ou maturités : C2 de type substances humiques d'origine biologique récente, C6 et C5 de type substances humiques. Cette interprétation reste sujette à caution notamment pour la composante C5. En effet, d'autres composés d'origine anthropique (ex : agents azurants) peuvent présenter des localisations d'intensités maximales de fluorescence dans des zones similaires aux composés de types substances humiques pour les eaux usées en entrée de STEU. Cette hypothèse semble d'autant plus plausible que la STEU « Seine Centre » reçoit des eaux usées principalement d'origine domestique.

La décomposition du signal de fluorescence des eaux usées en entrée de la STEU Seine Centre a permis de mettre en évidence la présence de six composantes de fluorescence. Ces composantes seront utilisées pour suivre l'évolution du signal de fluorescence de la MOD des eaux usées en entrée de STEU. Une application de celles-ci pour le suivi temporel de la MOD fluorescente dans les eaux usées en entrée de la STEU Seine Centre est présentée dans le paragraphe suivant.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.1.2. Variations temporelles de la MOD dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre

2.1.2.1. Variations temporelles des paramètres physico-chimiques des eaux brutes de la STEU Seine Centre

Les Figures 26 à 33 présentent la variation horaire de la moyenne des valeurs de la concentration en MES, COT, COD, de la DCO (soluble et totale), de la DBO₅ (soluble et totale) et du rapport DCO/DBO₅ dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* pour les campagnes menées en avril 2015 et juin-juillet 2016.

➤ Teneurs en matières en suspension

Les teneurs en MES (Figure 26) des eaux brutes de la STEU *Seine Centre* présentent une gamme de concentrations comprises entre 141 ± 28 mg.L⁻¹ et 436 ± 87 mg.L⁻¹. La concentration moyenne en MES sur la journée est de 269 ± 54 mg.L⁻¹. C’est à 08h30 que la plus faible concentration moyenne est enregistrée pour une valeur de 185 ± 38 mg.L⁻¹. La concentration moyenne en MES augmente pour atteindre un pic vers 14h00 pour une valeur moyenne de 318 ± 64 mg.L⁻¹. Enfin, à 18h00, la concentration en MES est en moyenne de 275 ± 55 mg.L⁻¹. Des concentrations en MES moyennes de même ordre sont observées pour les périodes d’avril 2015 (263 ± 52 mg.L⁻¹) et juin-juillet 2016 (254 ± 51 mg.L⁻¹).

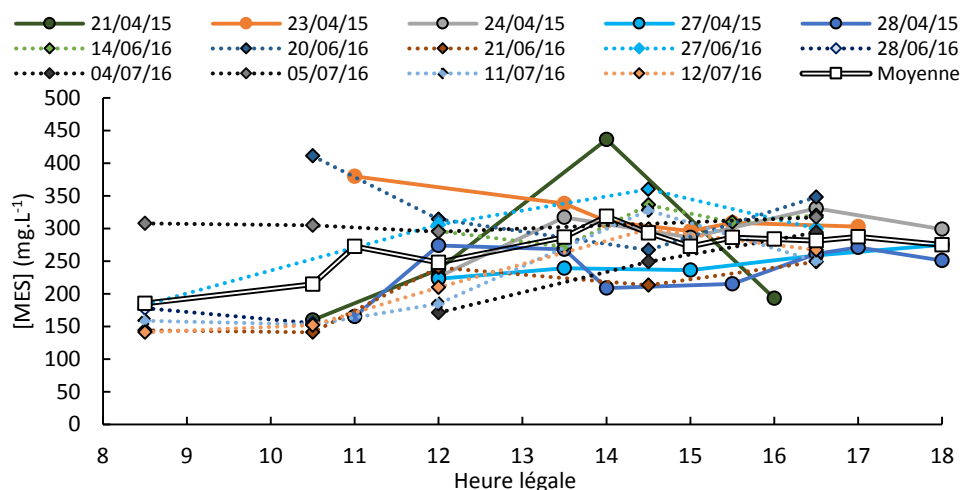


Figure 26 : Variations horaires de la [MES] dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

➤ Concentration en carbone organique total

Les valeurs de concentration en COT des eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (Figure 27) couvrent une gamme allant de 29 ± 4 mgC.L⁻¹ à 220 ± 33 mgC.L⁻¹. La moyenne journalière du COT est de 116 ± 17 mgC.L⁻¹. Le COT présente d’importantes variations de sa concentration dans la journée : à 08h30, la valeur moyenne du COT est de 58 ± 9 mgC.L⁻¹ représentant la valeur moyenne la plus faible de la journée. Vers 14h00, un pic de concentration en COT est atteint avec une valeur moyenne de 164 ± 25 mgC.L⁻¹ et atteint 154 ± 2 mgC.L⁻¹ à 18h00. La moyenne de concentration en COT calculée dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre* est 35 % plus basse en juin-juillet 2016 (84 ± 13 mgC.L⁻¹) qu’en avril 2015 (130 ± 20 mgC.L⁻¹).

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

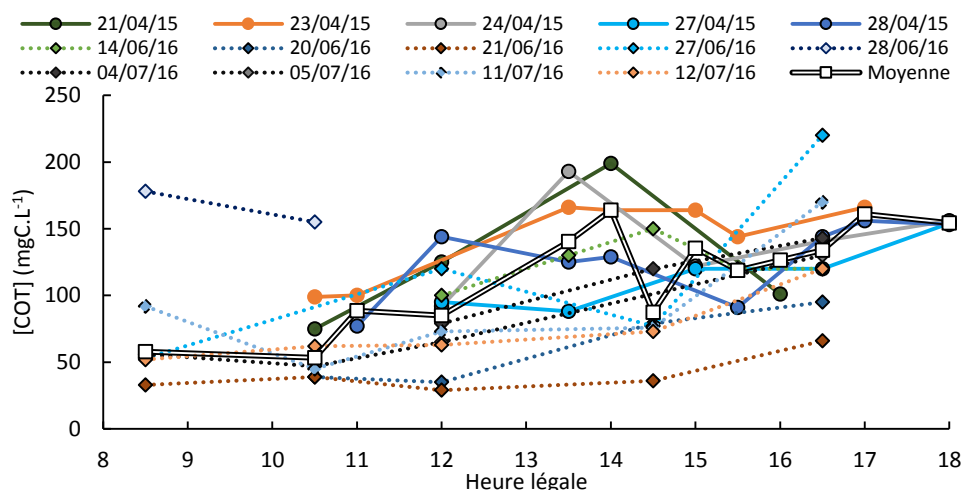


Figure 27 : Variations horaires de la [COT] dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

➤ Concentration en carbone organique dissous

Le carbone organique est en moyenne à 30 % sous forme dissoute dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*. Comme le COT, le COD (Figure 28) présente une augmentation de sa concentration au long de la journée, surtout en matinée, avec une plage de concentrations comprises entre $16 \pm 2,4$ mgC.L⁻¹ et $52 \pm 7,8$ mgC.L⁻¹. La valeur moyenne journalière de COD est $31 \pm 4,6$ mgC.L⁻¹. Entre 08h30 et 14h00, la concentration moyenne en COD augmente de $19,5 \pm 1,4$ mgC.L⁻¹ à $31 \pm 4,6$ mgC.L⁻¹. Dans l'après-midi, elle se stabilise et atteint 35 ± 5 mgC.L⁻¹ à 18h00.

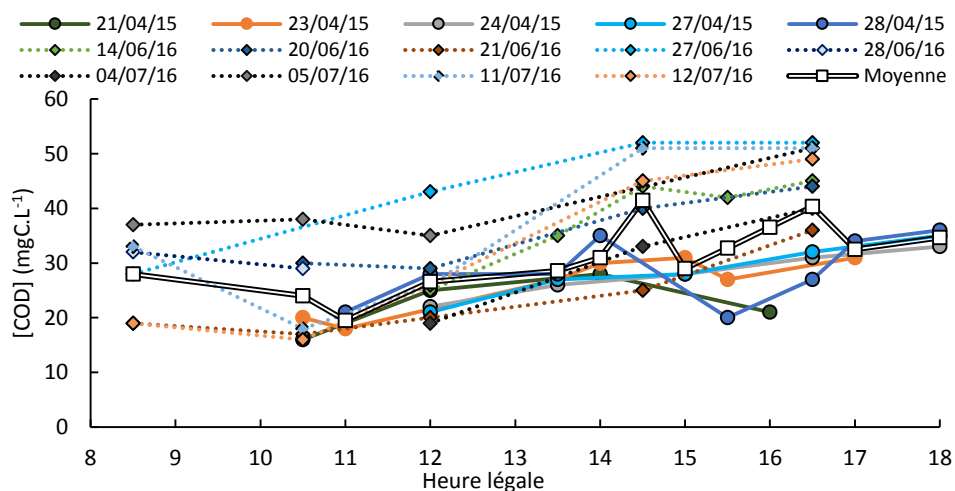


Figure 28 : Variations horaires de la [COD] dans l'eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

Comme cela a été dit (cf A.I-1.1.2.1), les échantillons d'eaux usées issus des périodes d'avril 2015 et de juin-juillet 2016 n'ont pas été analysés selon les mêmes protocoles et ne peuvent donc pas être comparés. Par contre, il est demeuré possible de comparer les évolutions quotidiennes du COD.

➤ Demande Chimique en oxygène totale

La DCO moyenne des eaux brutes de la STEU *Seine Centre* est à 75 % sous forme particulaire dans les eaux brutes sur l'ensemble de la période horaire étudiée. Les valeurs de DCO totale (Figure 29) sont comprises entre 254 ± 63 mgO₂.L⁻¹ et 726 ± 181 mgO₂.L⁻¹ avec une valeur moyenne de 500 ± 125 mgO₂.L⁻¹. La DCO totale moyenne la plus faible est observée à 08h30 avec une valeur de 336 ± 67 mgO₂.L⁻¹. Une augmentation de 83 % de la DCO est observée entre 08h30

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

et 14h00 pour atteindre un maximum moyen de $617 \pm 123 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Cette valeur atteint ensuite une valeur de $546 \pm 109 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ à 18h00. La moyenne de DCO totale calculée dans les eaux usées de la STEU Seine Centre est 11 % plus basse en juin-juillet 2016 ($450 \pm 90 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) qu’en avril 2015 ($506 \pm 101 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$).

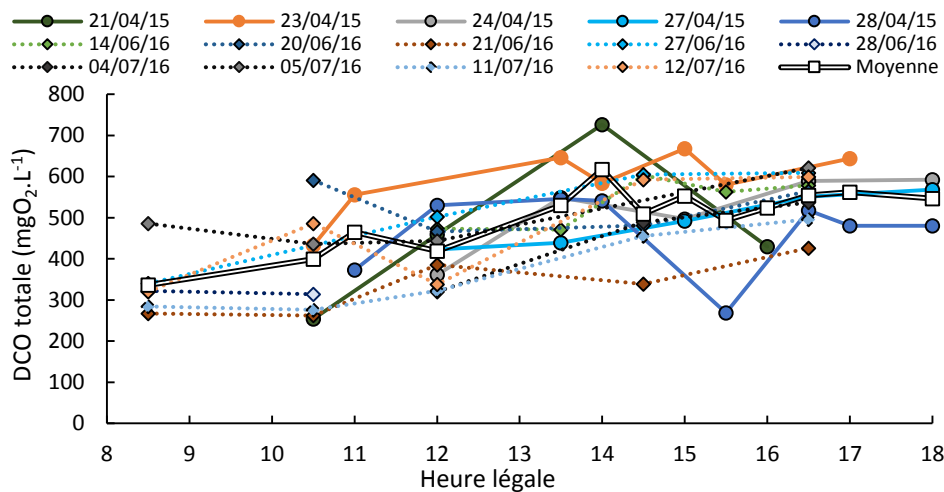


Figure 29 : Variations horaires de la DCO totale dans l’eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

➤ Demande chimique en oxygène soluble

La moyenne journalière de DCO soluble (DCOs) observée en entrée de la STEU Seine Centre est de $118 \pm 29 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 30).

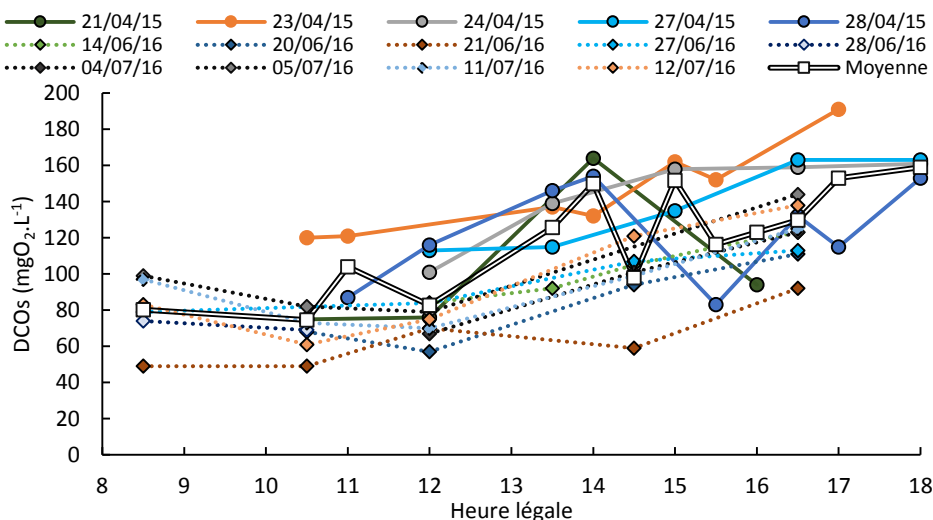


Figure 30 : Variations horaires de la DCO soluble dans l’eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

Les DCOs mesurées au cours de la journée se situent dans une gamme de valeurs comprises entre $49 \pm 12 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ et $191 \pm 47 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$ sur l’ensemble des campagnes réalisées. C’est à 08h30 que la valeur moyenne la plus basse est observée ($80 \pm 16 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$). La DCOs augmente jusqu’à 14h00 et atteint une valeur moyenne de $150 \pm 30 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. Elle se stabilise ensuite dans l’après-midi et atteint à 18h00, une valeur moyenne de $159 \pm 32 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$. La moyenne de DCOs calculée dans les eaux usées de la STEU Seine Centre est 30 % plus basse en juin-juillet 2016 ($90 \pm 18 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$) qu’en avril 2015 ($129 \pm 25 \text{ mgO}_2\cdot\text{L}^{-1}$).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

➤ Demande biochimique en oxygène en 5 jours totale

La DBO₅ des eaux brutes de la STEU *Seine Centre* est principalement sous forme particulaire (70 % en moyenne) quelle que soit l’heure. La moyenne journalière de DBO totale est de $194 \pm 58 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Les valeurs de DBO₅ (Figure 31) totale sont comprises entre $97 \pm 29 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ et $277 \pm 83 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. La DBO₅ totale moyenne est de $134 \pm 40 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ à 08h30, puis croît jusqu’à 14h00 pour atteindre une concentration moyenne de $232 \pm 70 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Enfin, la DBO₅ totale est de $226 \pm 67 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ à 18h00. La moyenne de DBO₅ totale calculée dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre* est 12 % plus basse en juin-juillet 2016 ($170 \pm 51 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) qu’en avril 2015 ($194 \pm 58 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

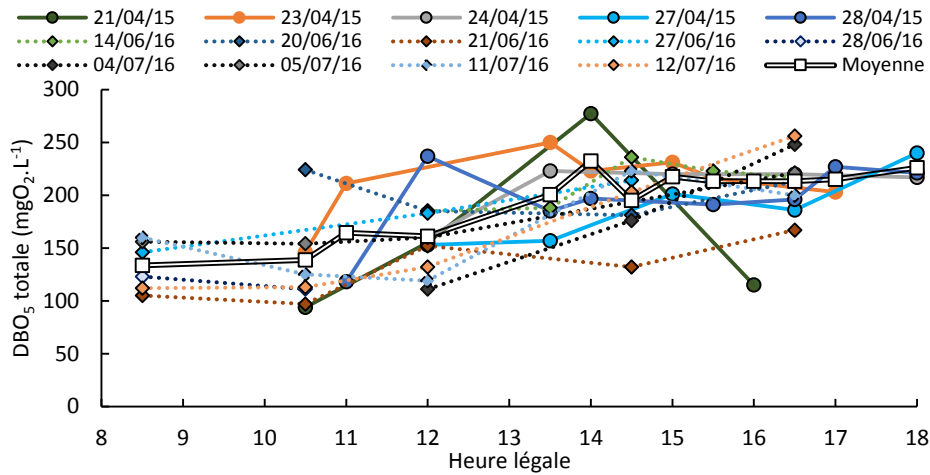


Figure 31 : Variations horaires de la DBO₅ totale dans l’eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

➤ Demande biochimique en oxygène en 5 jours soluble

La DBO₅ soluble des eaux brutes de la STEU *Seine Centre* varie entre $19 \pm 5 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ et $79 \pm 24 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Celle-ci présente une moyenne journalière de $52 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ (Figure 32).

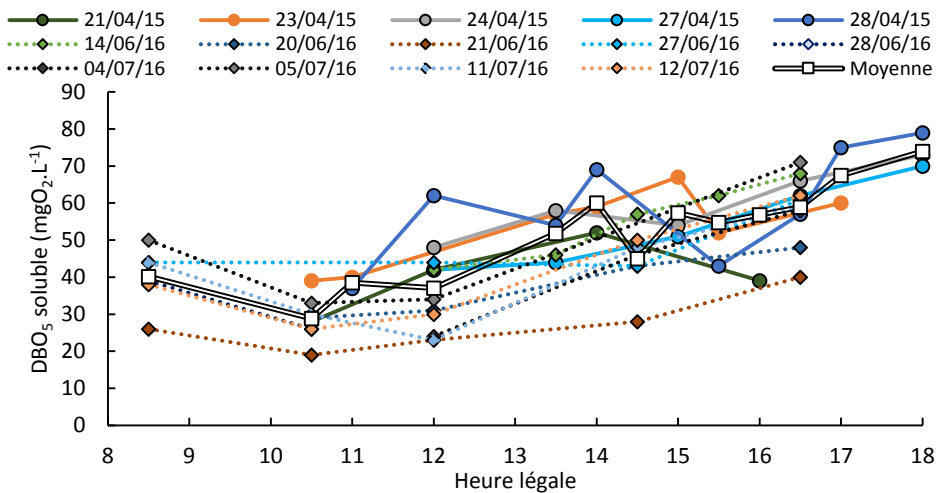


Figure 32 : Variations horaires de la DBO₅ soluble dans l’eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

Les plus basses concentrations sont observées entre 8h30 et 12h00 pour une moyenne de $36 \pm 10,8 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Les écarts type relatifs obtenus sont inférieurs à 20 % pour l’ensemble des prélèvements horaires. Enfin la DBO₅ soluble moyenne augmente d’un facteur 2 entre 12h00 et 18h00 pour atteindre sa valeur moyenne maximale de $74 \pm 22,2 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. La moyenne de DBO₅

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

soluble calculée dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre* est 22 % plus basse en juin-juillet 2016 ($41 \pm 12 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) qu’en avril 2015 ($54 \pm 16 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$).

➤ Rapport DCO/DBO₅

Le rapport DCO/DBO₅ des eaux brutes de la STEU *Seine Centre*, présente une gamme de valeurs comprises entre 1,29 et 4,30 (Figure 33). Les moyennes de ce rapport sont inférieures à 3, témoignant de la présence d’une MO de nature facilement biodégradable dans les eaux usées d’entrée de la STEU *Seine Centre*. La moyenne de ce rapport reste constante sur l’ensemble de la journée. La moyenne journalière du rapport DCO/DBO₅ est de 2,5. La moyenne du rapport DCO/DBO₅ calculée dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre* est identique entre les périodes d’avril 2015 (2,65) et juin-juillet 2016 (2,60).

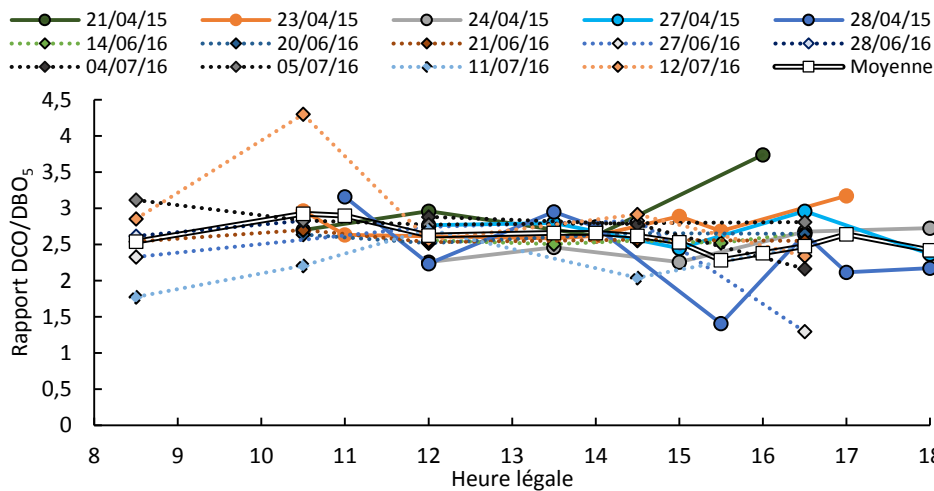


Figure 33 : Variations horaires du rapport DCO/DBO₅ dans l’eau usée non traitée prélevée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

2.1.2.2. Variations horaires de l’Absorbance UV à 254 nm et du SUVA₂₅₄ dans les eaux usées d’entrée de la STEU « Seine Centre »

➤ Abs_{254 nm}

Dans les eaux usées d’entrée de la STEU *Seine Centre*, les valeurs de l’Abs₂₅₄ sont comprises entre 0,21 et 0,52 cm⁻¹ (Figure 34).

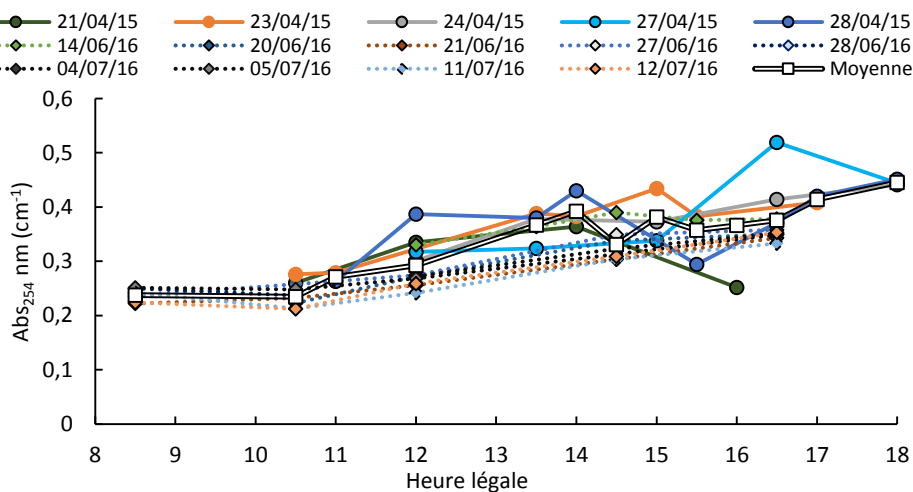


Figure 34 : Variations horaires de la valeur d’Abs_{254 nm} dans l’eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Les valeurs moyennes d’Abs₂₅₄ les plus faibles sont observées entre 08h30 et 10h30 (0,23 cm⁻¹). Une augmentation de 91 % de l’Abs₂₅₄ est ensuite mesurée entre 12h00 et 18h00 pour atteindre une valeur moyenne finale de 0,44 cm⁻¹. Les écarts types des valeurs moyennes obtenues sont inférieurs à 10 % sur l’ensemble de la journée. Cette augmentation au long de la journée permet de supposer une présence de structures aromatiques en plus grande quantité en fin de journée liée à une augmentation de la quantité de MOD, mise en évidence via les différents paramètres globaux liés à la MOD. La moyenne de l’Abs₂₅₄ calculée dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre* est 20 % plus basse en juin-juillet 2016 (0,29 ± 0,03 cm⁻¹) qu’en avril 2015 (0,36 ± 0,04 cm⁻¹).

➤ SUVA₂₅₄

La gamme des valeurs de SUVA₂₅₄ des eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (Figure 35) varie entre 0,6 ± à 1,6 ± L.mgC⁻¹.m⁻¹. La moyenne du SUVA₂₅₄ calculée dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre* est 33 % plus basse en juin-juillet 2016 (0,91 ± 0,13 L.mgC⁻¹.m⁻¹) qu’en avril 2015 (1,37 ± 0,42 L.mgC⁻¹.m⁻¹).

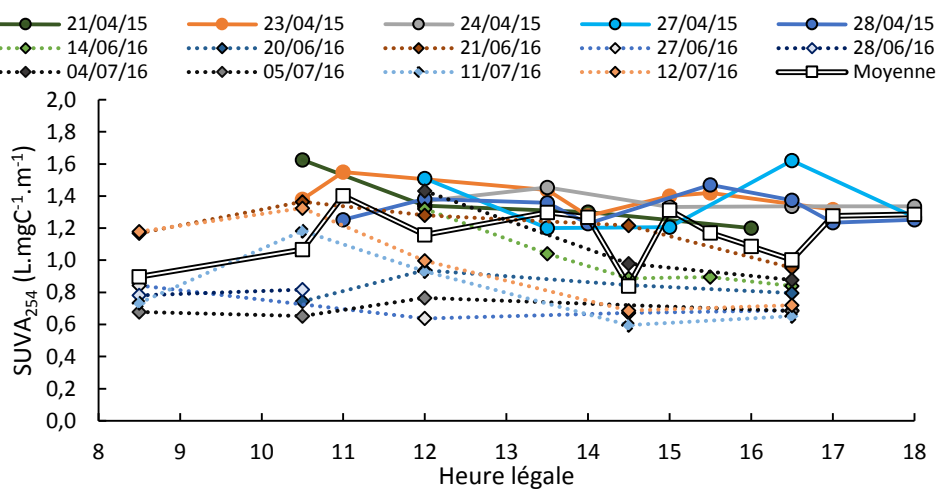


Figure 35 : Variations horaires du SUVA₂₅₄ dans l’eau usée en entrée de la STEU « Seine Centre » (avril 2015 - juin/juillet 2016)

Le SUVA est inférieur à 3 L.mgC⁻¹.m⁻¹ sur toute la journée, la MOD présente est constituée de molécules de faibles poids moléculaires, peu aromatique et de nature hydrophile. Des résultats similaires ont été observés dans des études précédentes (Musikavong et Wattanachira, 2007 ; Park et al., 2010). Les paramètres globaux liés à la MOD ainsi que l’Abs₂₅₄ mettent en évidence une augmentation de la quantité de MOD pendant la journée (surtout en matinée) par contre, en termes d’aromaticité, la qualité de la MOD ne semble pas évoluer pendant la journée.

2.1.2.3. Variabilité temporelle de l’intensité de fluorescence dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*

A ce jour, un nombre réduit d’études ont pour objectif le suivi des variations temporelles d’intensités de fluorescence des composantes PARAFAC dans les eaux usées d’entrée de STEU. Celles-ci présentent le plus souvent de faibles fréquences de suivi avec des prélèvements ponctuels uniques sur plusieurs STEU (Yang et al., 2014), ou encore présentent des suivis bihebdomadaires (Riopel et al., 2014) ou des prélèvements tous les 30 à 60 jours (Cohen et al., 2014). Cette étude est à notre connaissance, la première à s’intéresser aux variations horaires de scores de composantes PARAFAC dans les eaux usées en entrée de STEU. La Figure 36 présente la variabilité temporelle des composantes PARAFAC identifiées précédemment, entre 08h30 et 18h00 pour 14 jours de suivi dans les eaux usées en entrée de la STEU *Seine Centre*.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

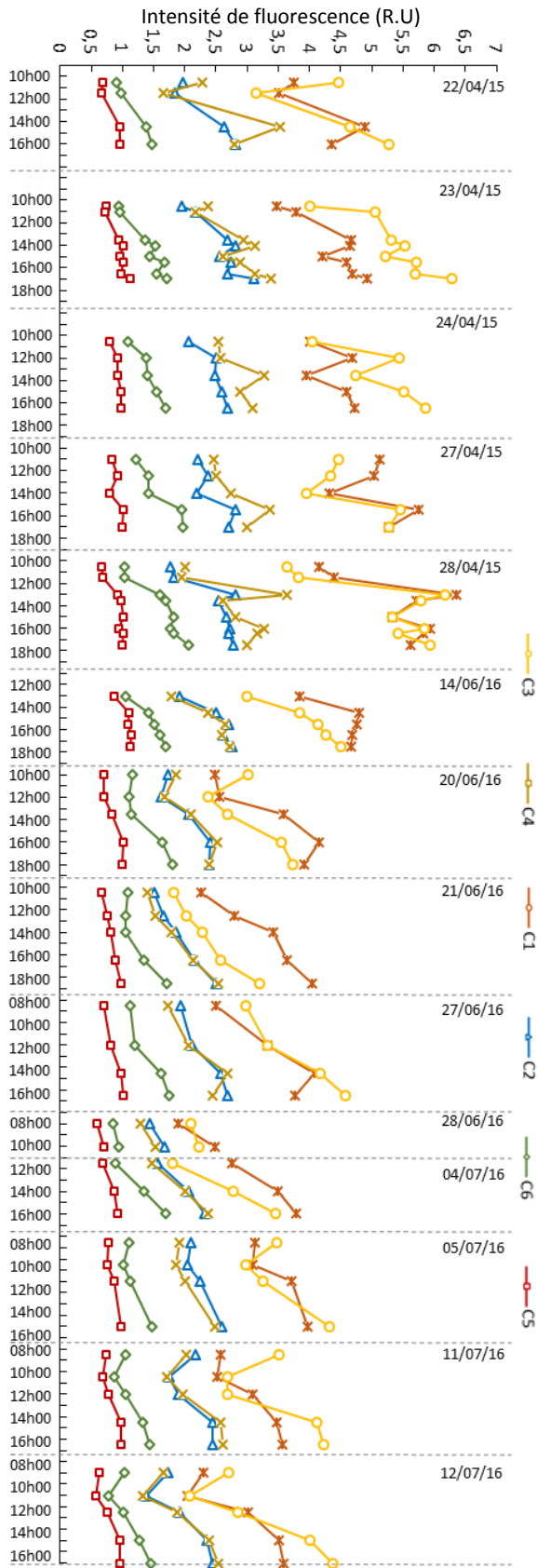


Figure 36 : Evolution temporelle des intensités de fluorescence des composantes PARAFAC dans les eaux brutes de "Seine Centre"

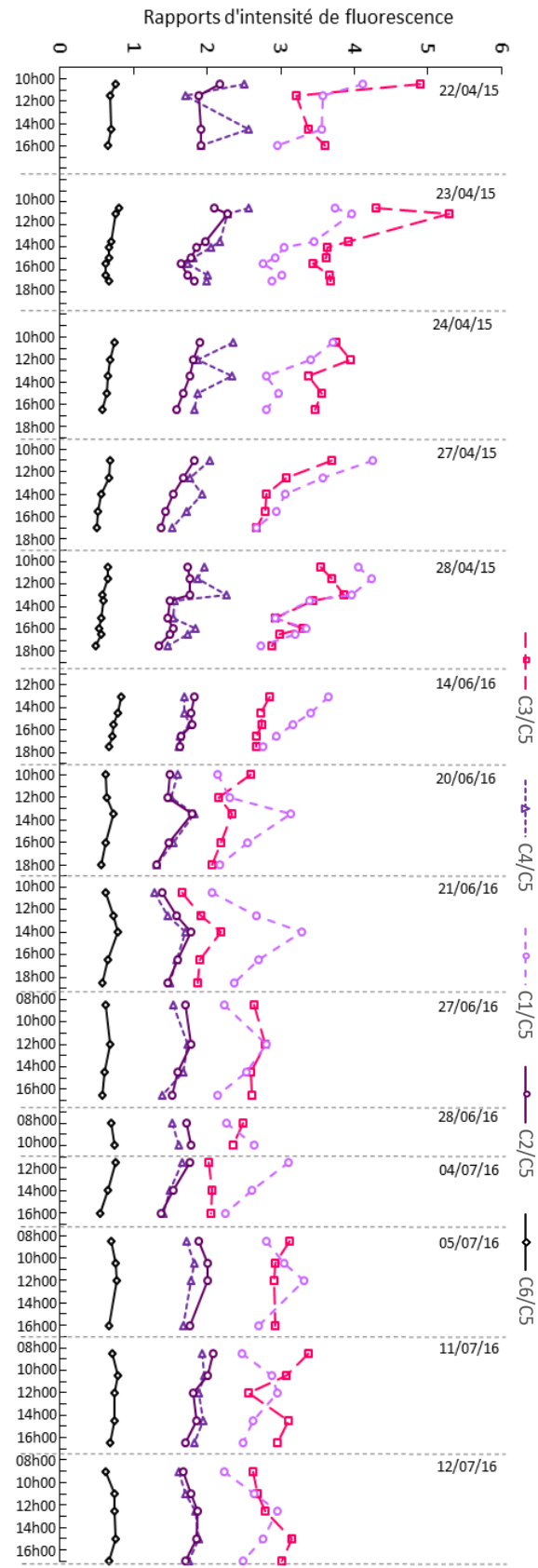


Figure 37 : Evolution temporelle des intensités de fluorescence des composantes PARAFAC normalisées par la composante C5 dans les eaux brutes de "Seine Centre"

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Indépendamment de la journée étudiée, les composantes PARAFAC de types protéique présentent les intensités de fluorescence les plus importantes avec, dans l'ordre décroissant : C1 (1,89 - 6,34 R.U), C3 (1,79 - 6,28 R.U) et C4 (1,28 - 3,63 R.U). Les intensités de fluorescence les plus faibles sont observées pour les composés de type substances humiques : C2 (1,38 - 3,11 R.U), C6 (0,77 - 2,06 R.U) et C5 (0,57 - 1,13 R.U). Ces résultats sont en accord avec d'autres études réalisées dans les eaux usées d'entrée de STEU. Celles-ci, via l'utilisation de PARAFAC (Yang et al, 2014 ; Riopel et al., 2014) ou d'autres traitements de données de fluorescence (Hudson et al., 2007 ; Bridgeman et al., 2013) ont observé que les intensités de fluorescence élevées étaient liées aux composés de type protéique alors que les plus faibles intensités de fluorescence mesurées étaient associées aux composés de type substances humiques.

Il est également important de noter que la composante C5, associée aux composés de type substances humiques, présente les valeurs d'intensités de fluorescence les plus faibles. Alors qu'à l'inverse, la composante C2 associée aux substances humiques d'origine biologique récente, comporte les intensités de fluorescence les plus élevées de toutes les composantes fluorescentes de types substances humiques. Ces résultats suggèrent que les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* sont principalement composées de MOD fraîche avec un important potentiel de biodégradabilité, due à la présence de composés fluorescents de type protéique et de type substances humiques d'origine biologique récente.

Le même type d'information est obtenu lorsque l'on normalise les intensités de fluorescence des composantes PARAFAC par l'intensité de C5, la composante la plus « humique » (Figure 37). Quel que soit le jour de suivi, les composantes normalisées de types protéique présentent des valeurs les plus importantes (moyenne C3/C5 : 3 ; moyenne C1/C5 : 2,97 ; moyenne C4/C5 : 1,79) que les composantes de type substances humiques (C2/C5 : 1,72 ; C6/C5 : 0,66). Toutes les composantes PARAFAC normalisées par C5 présentent une tendance généralisée à la décroissance de leurs intensités de fluorescence entre 08h30 et 18h00 pour le suivi en avril 2015. A l'inverse, le suivi réalisé en Juin-Juillet 2015 présente une dynamique temporelle différente avec une augmentation entre 08h30 et 14h00, puis une décroissance de l'intensité normalisée entre 14h00 et 18h00.

Quoi qu'il en soit, ces évolutions des ratios de composantes montrent qu'en plus des variations quantitatives, la qualité de la MOD varie pendant la journée et que la spectrométrie de fluorescence est en mesure de mettre en évidence ces variations de qualité. Il apparaît notamment que le ratio composés de type protéique/composés de type substances humiques n'est pas stable dans la journée. En outre, l'évolution des ratios n'est pas similaire d'un jour à l'autre avec notamment deux tendances très différentes observées pour les deux périodes de prélèvement. Or, ce ratio peut avoir des conséquences importantes sur l'efficacité des procédés épuratoires. Par exemple, les composés de type protéique sont censés être plus facilement biodégradable que les composés de type substances humiques comme nous l'avons vu en bibliographie et comme cela sera abordé dans ce manuscrit (Partie A-II.2.3). La quantité de MOD biodégradable varie donc dans la journée, indépendamment de la quantité de MOD, ce qui souligne la pertinence de caractériser la MOD en continu dans les eaux usées des STEU.

Pour l'ensemble des composantes non normalisées, des valeurs d'intensités de fluorescence plus importantes sont observées en fin de journée qu'en début de journée. Il en est de même pour les différents paramètres globaux étudiés. On observera que les amplitudes de variations des composés de type protéique sont plus importantes que celles des composés de type substances humiques pour l'ensemble du suivi.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Deux typologies de variations journalières de l'intensité de fluorescence sont observées :

- Une phase de croissance de l'intensité de fluorescence entre 08h30 et 14h00, puis une phase de stabilité de l'intensité de fluorescence pour la fin de journée sont observées pour les dates du 23-24/04/15, 28/04/15, 14/06/16, 21/06/16 et 27-28/06/16. Ce qui est également le cas pour les variations des paramètres des paramètres globaux.
- Une décroissance de l'intensité de fluorescence entre 08h30 et 12h00, puis une croissance de l'intensité de fluorescence jusqu'à la fin de la journée aux dates du : 22/04/15, 27/04/15, 20/06/16, 05/07/16, 11-12/07/16.

Ces observations sont associées avec une augmentation de la concentration en COD sur la même période signifiant que la MOD fluorescente est corrélée avec une augmentation de la quantité de MOD. Comme nos campagnes ont été réalisées par temps sec, seuls les apports d'eau domestiques sont observés en sortie du réseau d'assainissement unitaire alimentant la STEU *Seine Centre*. On peut ainsi estimer que les variations observées à l'échelle de la journée pour les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* semblent être attribuées aux dynamiques locales des populations et aux temps de transits des eaux usées dans le réseau d'assainissement.

La moyenne des intensités de fluorescence présente des variations entre avril 2015 et juin-juillet 2016 (Figure 36). La moyenne d'intensité de fluorescence de la composante C3 (Type tyrosine) présente la plus importante variation avec une décroissance de 37 % (de 5,04 à 3,20 R.U) entre ces deux périodes. C1 et C4 présentent une décroissance moyenne respective de 29 % et 26 %. De plus faibles décroissances d'intensités moyennes de fluorescence sont observées pour l'ensemble des composantes de types substances humiques, C2 (-14 %), C5 (-13 %) et C6 (-5 %).

Cette tendance est également visible pour la moyenne du ratio C3/C5, avec une décroissance de 26 % sur la même période (de 5,27 à 3,90). Cette observation illustre une variation saisonnière de l'intensité de fluorescence des composés de type protéique entre le printemps 2015 et l'été 2016. Une augmentation moyenne de 3°C de la température moyenne des eaux brutes a été mesurée entre avril 2015 (19°C) et juin-juillet 2016 (22°C). Une augmentation de la température observée peut avoir favorisé l'occurrence de phénomènes de biodégradation de la MOD dans les réseaux de collectes (Raunkjaer et al., 1995). Cela pourrait expliquer les décroissances plus élevées de l'intensité moyenne de fluorescence des composés de type protéique (biodégradables) en comparaison des composés de type substances humiques (moins biodégradables).

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

La charge des eaux usées semble augmenter durant la matinée avec notamment une augmentation entre 08h30 et 14h00 des concentrations de MES, COT, COD, des DBO₅ totale et soluble ainsi que des DCO totale et soluble. Généralement ces paramètres globaux se stabilisent durant l'après-midi mais certains, telle la DBO₅ soluble, semblent montrer une légère tendance à l'augmentation. L'Abs₂₅₄ augmente elle-aussi dans la matinée puis se stabilise l'après-midi, même si une légère augmentation est visible en début de soirée. Le SUVA₂₅₄ ainsi que le rapport DCO/DBO₅ sont relativement stables durant la journée. Il apparait donc que les quantités de MOD et de MOD biodégradable évoluent au cours de la journée mais, au vu de ces indicateurs, la qualité de la MOD (aromaticité, biodégradabilité) semble peu variable au cours de la journée.

Le signal de fluorescence des eaux brutes est principalement constitué de composés de type protéique (C3, C1, C4). On observe de plus faibles intensités de fluorescence liées aux composés de type substances humiques (C2, C6, C5). Cela suggère que les eaux brutes de la STEU « Seine Centre » sont principalement composées de MOD fraîche avec un important potentiel de biodégradabilité. Cela est dû à la présence de composés fluorescents de type protéique et de type substances humiques d'origine biologique récente. Pour l'ensemble des composantes, des valeurs d'intensités de fluorescence plus importantes sont observées en fin de journée qu'en début de journée. Il en est de même pour les différents paramètres globaux étudiés.

Afin de caractériser la qualité de la MOD, l'évolution des composantes normalisées par la composante C5 a été observée. Les évolutions temporelles (à l'échelle de la journée et entre les deux périodes de prélèvement) de ces composantes normalisées montrent que, en plus des variations quantitatives, la qualité de la MOD varie pendant la journée. Ainsi, la spectrométrie de fluorescence est en mesure de mettre en évidence des variations de qualité qui n'avaient pas été mises en évidence par le rapport DCO/DBO₅ ou le SUVA₂₅₄. Il apparait notamment que les ratios de composés de type protéique/composés de type substances humiques ne sont pas stables dans la journée. En outre, l'évolution des ratios n'est pas similaire d'un jour à l'autre avec notamment deux tendances très différentes observées pour les deux périodes de prélèvement. La quantité de MOD biodégradable varie donc dans la journée, pas uniquement en fonction de la quantité de MOD, ce qui souligne la nécessité de caractériser la MOD en continu dans les eaux usées des STEU.

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la caractérisation physico-chimique et biologique des fluorophores identifiés afin de mieux comprendre et prédire leur évolution au long de la filière épuratoire. Cela pourra nous aider à identifier des fluorophores utiles pour la gestion des ouvrages en temps réel. En particulier, nous allons nous focaliser sur la nature des fluorophores associés aux composantes de type substances humiques (hydrophobicité, biodégradabilité) ainsi que sur la biodégradabilité de tous les fluorophores dans le but principal de trouver un indicateur de la quantité de MOD biodégradable dans les eaux usées.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.2. Fractionnement selon l’hydrophobicité de la matière organique combiné à la spectrométrie de fluorescence 3D

Les eaux de brutes de la STEU *Seine Centre* sont majoritairement constituées de composés fluorescents de type protéique et présentent de plus faibles intensités de fluorescence liées aux composés de type substances humiques. Mais si les composantes de type substances humiques sont minoritaires en entrée de STEU, elles ne sont pour autant pas négligeables. Leurs intensités de fluorescence sont par exemple supérieures d’environ 10 à 15 % à celles mesurées dans les eaux du milieu récepteur (voir partie B de ce travail), pour un COD environ 10 fois supérieur il est vrai. La nature et l’origine de ces composés de type substances humiques sont incertaines d’autant plus que les composés fluorescents de certaines molécules de synthèse (ex : agents azurants) sont susceptibles de fluorescer dans les mêmes zones de longueurs d’onde d’excitation-émission du spectre de fluorescence que ces composés (ex : C5). Nous pouvons donc nous demander si ces composés qui fluorescent dans les zones de types substances humiques du spectre de fluorescence sont réellement, au sens opérationnel du terme, de nature humique.

Afin d’apporter des éléments de réponses à ces questionnements, l’étude des caractéristiques physico-chimiques des fluorophores de type substances humiques (C2, C5, C6) identifiés dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* a été réalisée via un fractionnement de la MOD selon l’hydrophobicité par utilisation de résines chromatographiques (DAX-8/XAD-4/AGMP-50/AGMP-1). Rappelons que les substances humiques, au niveau opérationnel, sont la fraction HPO acide de la MOD et qu’ils sont censés être retenus par la résine DAX-8. Cette approche permettra de comparer le comportement des fluorophores observés dans les eaux usées avec d’autres types d’échantillons. Les différents échantillons traités dans cette partie sont les suivants:

- Eaux brutes de la STEU *Seine Centre*
- Eaux provenant du milieu récepteur sous faible pression urbaine
 - Rû du Goderu (Forêt de Compiègne)
 - Seine à l’amont de Paris en période de hautes eaux (Choisy le Roi)
- Acides fulviques purifiés de la rivière Suwannee (IHSS)
- Solutions de détergents avec ou sans agents azurants.

2.2.1. Caractéristiques initiales des échantillons

Les dates de prélèvement, concentrations en COD et pH des différents échantillons sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Concentrations en carbone organique dissous et pH des échantillons avant fractionnement selon hydrophobicité

	STEU Seine-Centre (Entrée)	Choisy-le-Roi (Seine amont Paris)	Ru du Goderu (Forêt Compiègne)	Acides fulviques rivière Suwannee (IHSS)	Détergents avec agents azurants	Détergents sans agents azurants
Date de prélèvement	11/05/2016	06/06/2016	09/05/2016	/	/	/
[COD] mgC.L ⁻¹	22	6,1	5,5	9,2	0,26	0,62
pH	8,3	8,2	8	8	8	8

L’échantillon prélevé en entrée de la STEU *Seine Centre*, présente une concentration en COD élevée (22 mgC.L⁻¹) en comparaison avec le COD des échantillons issus du milieu récepteur (≈ 6 mgC.L⁻¹). La solution d’acides fulviques a été préparée de sorte que sa concentration en COD soit du même ordre de grandeur que celles mesurées pour les échantillons du milieu récepteur.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Enfin, comme les solutions détergentes présentent une très forte intensité fluorescence, nous avons choisi de diluer ces solutions afin d’obtenir des intensités de fluorescences de même ordre que l’ensemble des solutions précédentes.

2.2.2. Distribution du carbone organique dissous par fraction selon l’hydrophobicité

La Figure 38 présente la répartition du carbone organique dissous selon les fractions HPO, HPI et TPI (neutre, acide et basique) pour les échantillons étudiés. Celle-ci est établie en calculant le rendement d’adsorption qui correspond à la quantité de COD retenue par chaque résine par rapport à la quantité initiale de COD contenue dans l’échantillon avant le passage dans la résine. Seuls les échantillons de détergents avec ou sans agents azurants ne sont pas reportés ici, pour cause de concentration en COD inférieure à la limite de quantification. La rétention des différents fluorophores étudiés pour ces échantillons est néanmoins reportée dans la partie suivante.

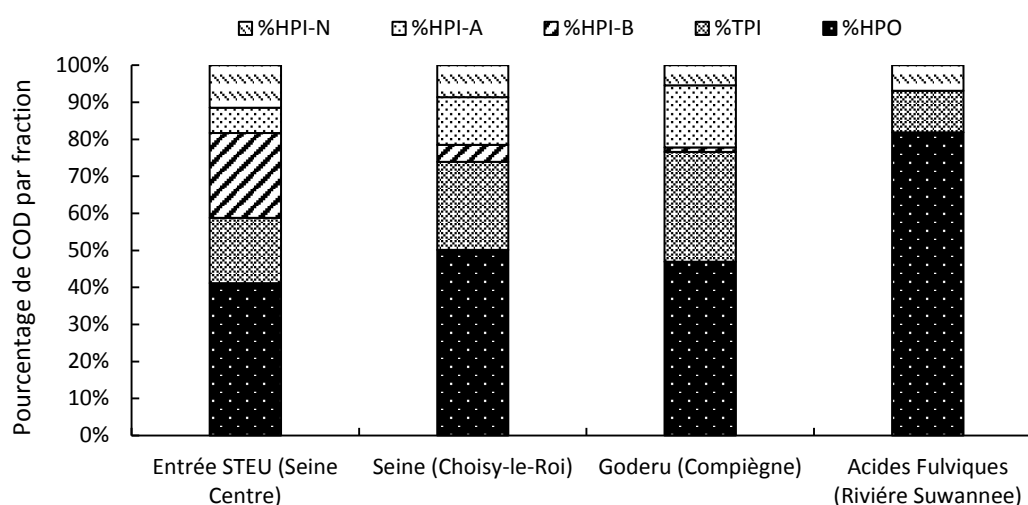


Figure 38 : Pourcentage de répartition du COD (en % du COD total) selon l’hydrophobicité pour l’eau de STEU, de Seine, du Rû de Goderu, des acides fulviques de la rivière Suwannee.

Le carbone organique dissous total des eaux d’entrée de la STEU *Seine Centre* (eau brute) est dominé par les fractions HPI (42 %) et HPO (41 %). La fraction TPI y est minoritaire avec une proportion d’environ 17 %. Cette MOD comporte un caractère hydrophile important, dominé par la sous-fraction hydrophile basique (22 %). Cette répartition est sensiblement différente de celles du milieu récepteur pour lequel la fraction HPI basique est très faible. Pour les échantillons du milieu récepteur, c’est la fraction HPI acide qui domine la fraction HPI. La fraction HPO représente également une partie non négligeable du COD total des eaux brutes, puisqu’elle en constitue environ 40 %. Ces observations concordent avec celles rapportées dans la littérature (Pernet-Coudrier, 2008 ; Matar, 2012 ; Yang et al., 2014) en démontrant la prédominance des substances non humiques hydrophiles dans les eaux résiduelles urbaines.

L’échantillon prélevé en Seine à l’amont de Paris (Choisy-le-Roi), comporte principalement un caractère hydrophobe avec une fraction HPO représentant 50 % du COD total. Les fractions HPI et TPI y sont minoritaires avec des proportions respectives de 26 % et 24 % du COD total de l’échantillon. La composante hydrophobe de cet échantillon est d’autant plus marquée qu’il a été prélevé en période de crue. Il est alors probable que ces observations soient imputables à l’apport de matière organique d’origine terrigène (caractère hydrophobe) dans les eaux de surfaces suite au lessivage des sols et à l’érosion de la litière présente. Les différences entre l’échantillon de STEU

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

et l’échantillon de Seine sont très importantes au niveau de la fraction TPI (plus faible en STEU) mais surtout au niveau de la fraction HPI presque deux fois plus importante en STEU.

Pour les eaux issues du Goderu (Compiègne), les fractions HPO et TPI représentent respectivement 47 % et 30 % du COD total de l’échantillon. La fraction HPI y est minoritaire avec une proportion d’environ 23 % et comporte une prédominance de la sous-fraction acide. La présence de la fraction HPO est probablement due à une contribution allochtone, provenant des substances humiques des sols environnants forestiers. Les eaux du Goderu présentent ainsi une répartition du COD proche de celle de la Seine à Choisy avec toutefois une composante hydrophile basique encore plus faible et une fraction hydrophile acide plus élevée.

Les acides fulviques purifiés proviennent d’un échantillon de MOD de la rivière Suwannee (IHSS) qui a déjà été fractionné sur une résine DAX-8. Celui-ci a été fractionné une seconde fois dans le cadre de ce travail, il est donc cohérent que la fraction HPO constitue plus de 80 % du COD total. Cet échantillon est utilisé comme matériel de référence des substances fulviques.

L’ensemble de ces échantillons présentent ainsi des typologies de répartitions du COD très marquées selon leurs origines entre les fractions HPO/TPI/HPI. De nettes différences sont observées entre l’eau brute de la STEU *Seine Centre* et l’ensemble des autres échantillons. Celle-ci comporte une sous fraction hydrophile basique dominante à l’inverse des échantillons du milieu naturel pour lesquels la sous fraction hydrophile acide domine la fraction hydrophile observée. Les travaux de Matar (2012) ont montré qu’en sortie de STEU, la fraction HPI basique était faible et que là aussi, comme dans le milieu récepteur, la fraction HPI acide dominait. Le passage en STEU pourrait donc contribuer à une très forte baisse de la fraction HPI basique. Cela semble cohérent dans la mesure où cette fraction est principalement constituée d’acides aminés et de protéines probablement facilement dégradée en STEU (Barber et al., 2001).

De plus, le pourcentage de fraction HPO observé en entrée de STEU (40 %) est légèrement plus faible que pour les eaux du Goderu et de la Seine (45 - 50 %). Ainsi une proportion plus importante de composés de type substances humiques (acides humiques et fulviques) sont observés dans les eaux du milieu récepteur en comparaison des eaux usées de STEU.

2.2.3. Spectres de fluorescence des échantillons avant fractionnement

Etant donné le faible nombre d’échantillons obtenus pour chaque type d’échantillon étudié, nous n’avons pas pu utiliser la méthode de décomposition PARAFAC. Néanmoins, l’objectif principal de cette étude étant d’étudier les propriétés des composantes PARAFAC identifiées dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*, une approche « peak-picking » basée sur l’emplacement des maxima de longueurs d’onde d’excitation-émission de ces composantes (développée partie A-II.2.1.1.2) a été adoptée ici. Cette méthodologie permettra de comparer le comportement des différentes familles de fluorophores (identifiées dans les eaux brutes de STEU) lors du fractionnement des échantillons. L’emplacement des pics C1 à C6 est représenté pour chaque échantillon avant fractionnement sur les spectres de fluorescence normalisés au COD dans la Figure 39.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

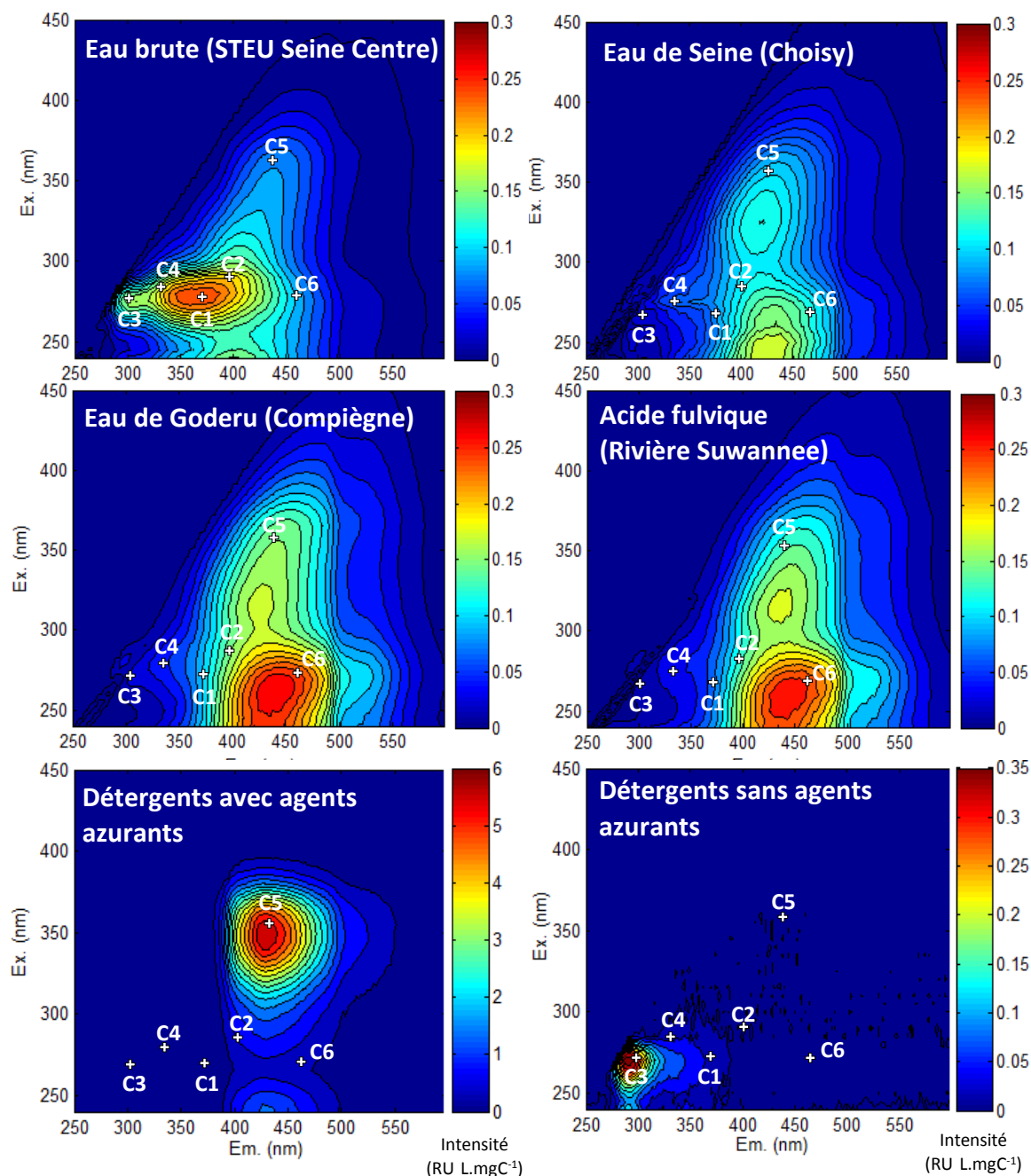


Figure 39 : Spectres de fluorescence 3D normalisés au COD des échantillons pH 8, avant fractionnement selon l'hydrophobicité

Des similitudes entre la localisation de C5 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 360/434 \text{ nm}$) et l'emplacement de la zone de fluorescence α ($\lambda_{\text{ex-em}} = 330 - 370/420 - 480 \text{ nm}$) associée aux substances humiques ont été observées dans la partie A-II.2.1.1.2. Cependant, cette composante correspond parfaitement au pic de fluorescence le plus intense observé dans la solution d'agents azurants ($\lambda_{\text{ex-em}} = 360 - 365/400 - 440 \text{ nm}$) (Figure 39). La solution de détergents sans agents azurants présente une très faible fluorescence dans les zones des substances humiques (α et α'). Ainsi, cet échantillon ne sera pas commenté dans la suite des résultats dans la mesure où il est peu probable que ces détergents influencent de manière significative le signal de fluorescence observé dans les zones α et α' en entrée de STEU.

Le pourcentage de répartition du signal de fluorescence total entre les six pics de fluorescence est présenté pour tous les échantillons dans la Figure 40.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

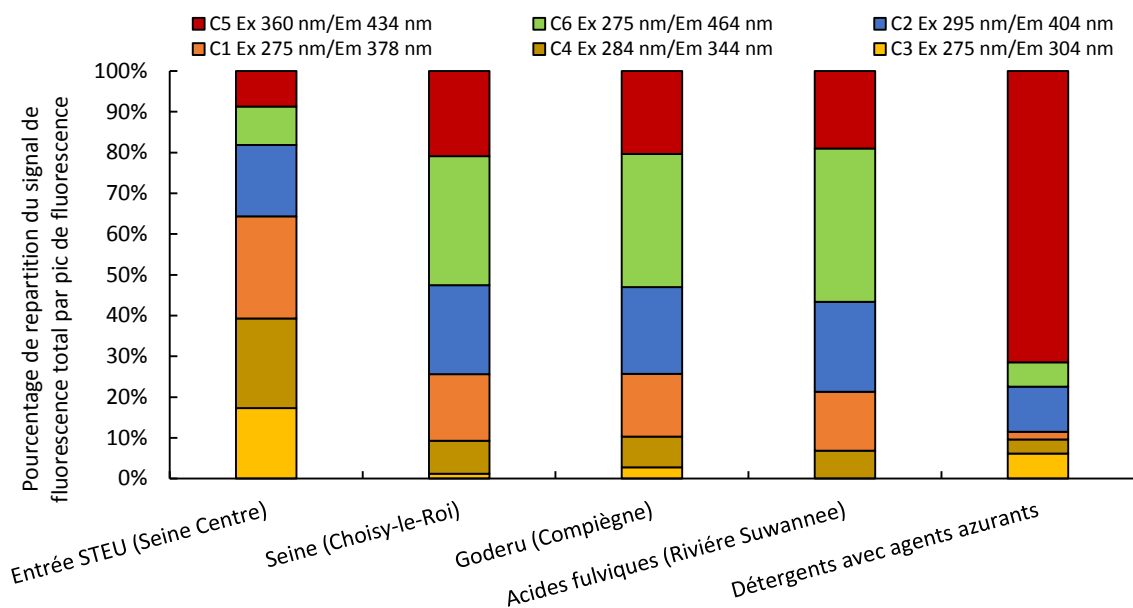


Figure 40 : Pourcentage de répartition du signal de fluorescence total entre les six pics de fluorescences (C1 à C6) issus des composantes PARAFAC des eaux brutes pour chaque échantillon avant fractionnement

Comme observé dans la partie A-II.2.1.2.3, le spectre de fluorescence de la MOD des eaux usées issues de l’entrée de la STEU *Seine Centre* comporte principalement une signature de type protéique qui représente 64 % du signal de fluorescence total mesuré pour : 25 % de C1 (type tryptophane), 24 % de C4 (type intermédiaire tyrosine-tryptophane) et 17 % de C3 (type tyrosine).

Les échantillons des eaux du milieu récepteur (Seine, Goderu) présentent des signatures de fluorescence similaires. Leur signal de fluorescence total est attribué à 74 % aux composés de type substances humiques avec : C6 (type acides fulviques 32 %), C5 (type acides humiques 21 %), C2 (type substances humiques biologiques récentes 22 %). Une répartition similaire est observée pour la fluorescence des acides fulviques avec 79 % du signal de fluorescence total attribué aux composantes de types substances humiques. Les acides fulviques de la rivière Suwannee présentent cependant une proportion plus importante de leur signal de fluorescence total lié aux acides fulviques (C5 : 38 %) en comparaison des échantillons du milieu naturel (C5 : 33 %). On observera également qu’une proportion du signal de fluorescence total des acides fulviques présente des composés de type tryptophane (C1 : 14 %). Les pics de fluorescence d’origine protéique, identifiées dans les échantillons d’acides fulviques peuvent être attribués à des résidus de type tryptophane initialement présents dans les échantillons fractionnés, d’après les informations de l’IHSS (Chen et Kenny, 2007).

La solution de détergents avec agents azurant comporte 88 % de son signal de fluorescence total lié aux composés de type substances humiques : C5 représente 71 % du signal de fluorescence total observé. Ce pic normalement relié aux composés de type substances humiques est également associée, d’après la littérature (Poiger et al., 1998), aux agents azurants ($\lambda_{ex-em} = 360 - 365/400 - 440$ nm). La composante C5 obtenue par la décomposition PARAFAC est d’ailleurs beaucoup plus proche des pics de fluorescence des agents azurants que des pics de fluorescence associés aux substances humiques dans les échantillons du milieu récepteur ou dans les acides fulviques de la rivière Suwannee.

Cette observation permet de remettre en question l’origine réelle des composés fluorescents associés à la composante C5 observée dans les eaux d’entrée de STEU. Est-elle due à des molécules organiques de synthèse (type agents azurants) ou bien cette fluorescence est-elle issue de l’évolution de la MOD lors de son transport dans le réseau ? L’étude de la répartition de l’intensité

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

de fluorescence des six pics de fluorescence entre les différentes fractions obtenues après fractionnement selon l’hydrophobicité pour les différents échantillons est présentée ci-dessous, afin d’apporter des éléments de réponse complémentaires.

2.2.4. Distribution de la fluorescence des composés de types substances humiques entre les différentes fractions

Pour chacune des fractions obtenues (HPO, TPI, HPI-acide, HPI-basique, HPI-neutre) la répartition de l’intensité de fluorescence mesurée pour chaque pic lié à des composés de type substances humiques (C2-C5-C6) est représentée pour tous les échantillons. Dans les Figures qui suivent seuls les pics de fluorescence qui représentent plus de 10 % de la fluorescence totale de l’échantillon sont présentés et discutés.

➤ **Pic C2 ($\lambda_{ex-em} = 295/404 \text{ nm}$) : type substances humiques issues d’une activité biologique récente**

Pour l’eau usée d’entrée de STEU, l’intensité de fluorescence du pic C2 (Figure 41) est répartie de la façon suivante : 70 % HPO, 15 % TPI et 12 % HPI-A. Une répartition similaire est observée pour les eaux du milieu naturel (Goderu et Seine) : 63 % HPO, 20 % TPI et 10 % HPI-A. Ces résultats permettent de supposer que les composés responsables de la fluorescence en C2 pourraient être de nature similaire dans les eaux du milieu récepteur et dans les eaux brutes de STEU.

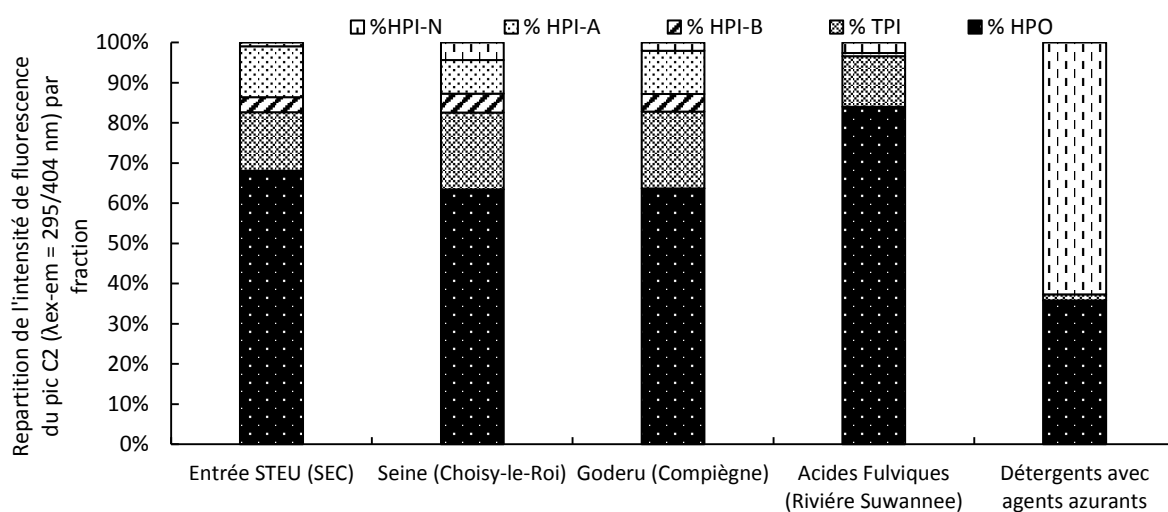


Figure 41 : Répartition de l’intensité de fluorescence du pic C2 ($\lambda_{ex-em} = 295/404 \text{ nm}$) entre les différentes fractions obtenues après fractionnement selon l’hydrophobicité dans chaque matrice étudiée

Pour les acides fulviques, 81 % de l’intensité de fluorescence du pic C2 est observée dans la fraction HPO et 15 % dans la fraction TPI. Les acides fulviques présentent des proportions élevées de groupements aromatiques ce qui explique en partie la prévalence de C2 dans HPO (Tableau 1).

La solution de détergents avec agents azurants présente 60 % du signal de C2 (très minoritaire dans ce type d’échantillon) dans la fraction HPI-N et 38 % dans HPO.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

➤ **Pic C6 ($\lambda_{ex-em} = 275/464 \text{ nm}$) : type substances humiques (acides fulviques)**

Le fluorophore C6 ($\lambda_{ex-em} = 275/464 \text{ nm}$) est associé à la fluorescence des composés de types substances humiques (acides fulviques). Pour chaque échantillon étudié, la répartition du signal de fluorescence du fluorophore C6 entre les différentes fractions est présentée dans la Figure 42.

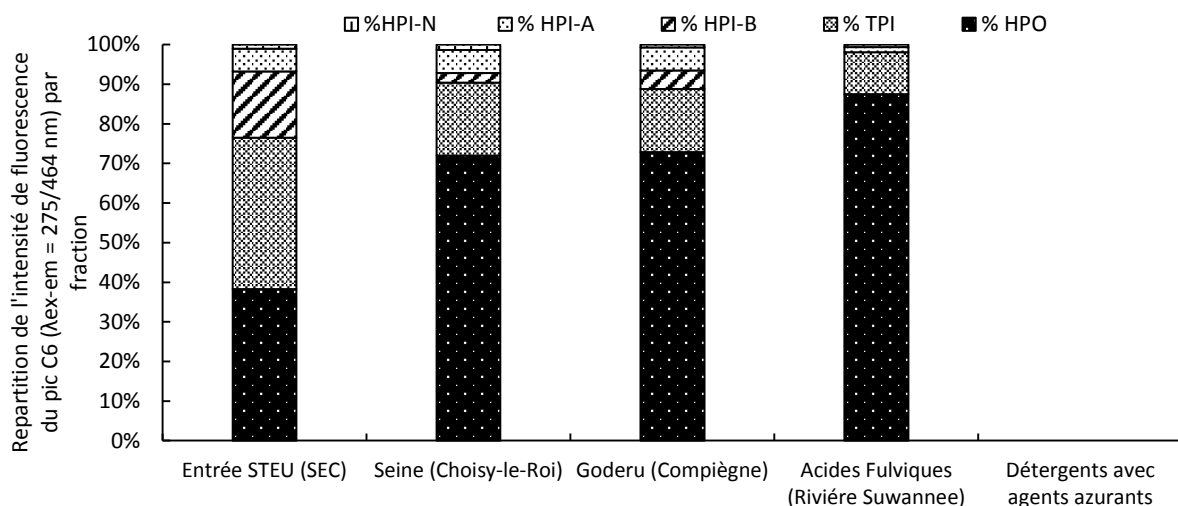


Figure 42 : Répartition de l'intensité de fluorescence du pic C6 ($\lambda_{ex-em} = 275/464 \text{ nm}$) entre les différentes fractions obtenues après fractionnement selon l'hydrophobicité dans chaque matrice étudiée

Dans le cas des détergents avec agents azurants, le pic C6 ne représente qu'une très faible part de la fluorescence totale (6 %), le fractionnement du pic C6 entre les différentes fractions n'est donc pas présenté. Pour les eaux brutes de STEU, l'intensité de fluorescence du pic C6 présente la répartition suivante : 39 % HPO, 37 % TPI et 20 % HPI-B. La répartition est sensiblement différente pour les échantillons du milieu récepteur (Seine et Goderu), pour lesquels on observe la répartition suivante de la composante C6 : 70 % HPO, 20 % TPI et 10 % HPI. Pour les acides fulviques de la rivière Suwannee, le signal de fluorescence de la composante C6 se retrouve à 87 % dans la fraction HPO et à 12 % dans la fraction TPI.

Il apparaît donc que, pour les eaux usées, le pic C6 n'est retenu qu'à 39 % par la résine DAX-8. D'après cette séparation opérationnelle, moins de la moitié de la fluorescence observée dans cette zone semble réellement due à des fluorophores de type substances humiques. Pour les échantillons du milieu récepteur et *a fortiori* pour les échantillons d'acides fulviques, environ 80% des fluorophores responsables de la fluorescence dans cette zone sont opérationnellement des substances humiques. Ainsi la répartition de l'intensité de fluorescence de C6 présente une différence majeure entre les eaux usées et les échantillons du milieu récepteur.

➤ **Pic C5 ($\lambda_{ex-em} = 360/434 \text{ nm}$) : type substances humiques (acides humiques)**

Le fluorophore C5 ($\lambda_{ex-em} = 360/434 \text{ nm}$) est associé à la fluorescence des composés de type substances humiques. Pour chaque échantillon étudié, la répartition du signal de fluorescence du fluorophore C5 entre les différentes fractions est présentée dans la Figure 43.

Les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* présentent une répartition du signal de C5 dominée par la fraction HPO (52 %), suivi de HPI (25 %) et TPI (23 %). Les échantillons du milieu récepteur (Seine, Goderu) présentent une répartition de C5 également dominée par la fraction HPO (60 - 65 %). Cependant la fraction TPI est la seconde fraction dominante (C5 : 20 - 25 %). Le reste est composé

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

de la fraction HPI. Pour les acides fulviques, C5 est observé à 83 % dans la fraction HPO et à 17 % dans la fraction TPI.

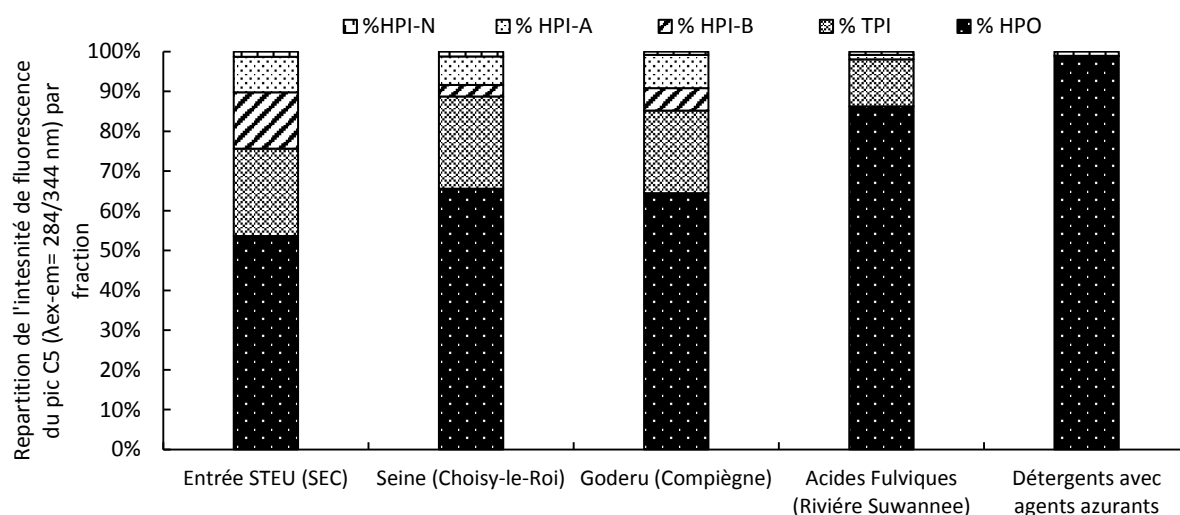


Figure 43 : Répartition de l’intensité de fluorescence du pic C5 ($\lambda_{ex-em} = 360/434 \text{ nm}$) entre les différentes fractions obtenues après fractionnement selon l’hydrophobicité dans chaque matrice étudiée

Les eaux brutes présentent le plus faible pourcentage de C5 dans la fraction HPO (52 %), en comparaison avec les échantillons du milieu récepteur (60 - 65 %), les acides fulviques (83 %) et la solution de détergents avec agents azurants (99 %). Comparé à ce qui a été observé pour le pic C5, les différences de comportements sont plus importantes entre les échantillons du milieu récepteur et les acides fulviques de référence. A l’inverse, la différence entre les eaux usées et les échantillons du milieu récepteur sont beaucoup plus faibles. Nous pouvons noter que la fraction HPO du pic C5 est seulement de 60 % à 65 % contre 70 % pour le pic C6. Au contraire, pour les eaux usées la fraction HPO du pic C5 est de 52 % contre 39 % pour le pic C6. Etant donnée la localisation très proche du pic de fluorescence des agents azurants et du pic C5 (emplacement défini d’après les composantes du model PARAFAC défini dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre*) ainsi que les résultats obtenus lors de ce fractionnement, il est possible qu’une part de la fraction HPO du pic C5 dans les eaux usées soit due aux agents azurants. En effet, d’après les travaux de Stoll et al., (1997), les lessives contiennent environ 0,15 % en masse d’agents azurants. Les français utilisent environ 22 g de lessive par habitant et par jour (Levêque, 2015) et produisent 150 litres d’eaux usées par habitant et par jour. Si l’on fait l’hypothèse que les agents azurants utilisés se retrouvent à 100 % en entrée de STEU et en tenant compte de la fluorescence en C5 de la solution de détergents avec agents azurants ainsi que celle des eaux usées de la STEU *Seine Centre* déterminée ici, les agents azurants pourraient représenter 10 à 20 % du pic C5 dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre*. Cette estimation est sans doute surestimée étant donnée l’hypothèse que nous avons faite. En effet, il est probable qu’une part significative des agents azurants utilisés pour le lavage du linge ne se retrouve pas dans les eaux usées en entrée de STEU, par exemple en raison de son adsorption sur le linge.

Par ailleurs, les fractions non HPO (non humiques) du pic C5 représentent 48 % de la fluorescence totale signifiant que la moitié de l’intensité de fluorescence observée dans cette zone humique de fluorescence est due à des fluorophores de type non humique.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Le fractionnement des différents échantillons a révélé une répartition du COD assez variable d'un échantillon à l'autre. L'échantillon de STEU présente une fraction HPO plus faible que celle des échantillons du milieu récepteur et que bien entendu les acides fulviques de la rivière Suwannee pour lesquels, très logiquement, la quasi-totalité du COD se trouve dans la fraction HPO. L'échantillon de STEU se distingue particulièrement des échantillons du milieu récepteur par sa fraction HPI basique beaucoup plus importante et sa fraction HPI acide au contraire beaucoup plus faible.

En termes de fluorescence, les échantillons (non fractionnés) du milieu récepteur et les acides fulviques présentent une forte similitude avec une fluorescence dominée par le pic C6 (type substances humiques). L'échantillon de STEU présente lui, comme nous l'avons déjà vu, une signature très majoritairement protéique. L'échantillon de détergents avec agents azurants présente quant à lui une fluorescence très largement dominée par le pic C5 (type substances humiques). Le pic de fluorescence C5, qui rappelle le provient de la décomposition du signal réalisé pour les spectres de fluorescence des eaux usées d'entrée de la STEU Seine-Centre, correspond tout à fait au pic de fluorescence de la solution de détergents avec agents azurants.

Les échantillons fractionnés nous ont permis d'évaluer la répartition des fluorophores associés à C2, C5 et C6 selon les différentes fractions. Logiquement, dans le cas des acides fulviques de la rivière Suwannee, plus de 80 % de ces fluorophores se trouvent dans la fraction HPO.

Les fluorophores associés à la composante C2 se trouvent pour la plupart dans la fraction HPO que ce soit pour l'échantillon de STEU et les échantillons du milieu récepteur (environ 65 %) et pour les acides fulviques (80 %). Le reste des fluorophores associés C2 se partagent entre les fractions HPI et TPI. Il n'y a pas pour cette composante de différence sensible entre l'échantillon de STEU et les échantillons du milieu récepteur.

Pour les fluorophores associés à C6, la situation est très différente avec des fluorophores majoritairement présents dans la fraction HPO pour les échantillons du milieu récepteur (70 à 75 %). A l'inverse, l'échantillon de STEU présente moins de 40% de C6 dans la fraction HPO. Les fluorophores associés à C6 sont majoritairement dans les fractions TPI (40 %) et HPI (20 %). Nous observons que ces les fluorophores associés à cette composante C6, censés être de nature humique, se trouvent majoritairement pour l'échantillon de STEU dans des fractions non humiques.

Pour les fluorophores associés à la composante C5, la situation est assez proche de celle de C6 mais avec tout de même une fraction HPO (55 %) plus importante pour les échantillons de STEU que pour C6. Notons que dans le cas de détergents avec agents azurants, la quasi-totalité des fluorophores associés à C5 se trouvent dans la fraction HPO. Il apparait donc que près de la moitié des fluorophores associés à C5 en STEU se trouvent dans des fractions non humiques tandis que pour ceux se trouvant dans la fraction HPO, un réel doute subsiste sur leur nature réellement humique. En effet les agents azurants semblent présenter une fluorescence exactement similaire à C5 en termes de localisation. En outre un calcul de bilan de masse, très imparfait, montre que les agents azurants sont émis dans les eaux usées domestiques en quantité suffisamment grande pour être à l'origine d'environ 10 % de la fluorescence des eaux usées en C5.

Ces résultats montrent qu'une partie importante des fluorophores associés aux pics C2, C5 et C6 ne sont pas de nature humique en STEU. C'est surtout le cas pour les pics C6, C5 et dans une moindre mesure pour C2. En outre, les agents azurants pourraient représenter une proportion significative des fluorophores associés au pic C5 en entrée de STEU. L'étude de la biodégradabilité de ces fluorophores dans la partie suivante pourrait nous apporter des informations intéressantes.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.3. Étude de la biodégradabilité de la MOD fluorescente des eaux usées en entrée de la STEU Seine Centre par méthode de mesure de la DBO ultime

Pour réaliser cette étude, nous utiliserons la méthode de mesure de la DBO ultime (pressostat/Oxitop®). Cela nous permettra de caractériser l’évolution de la signature de fluorescence d’échantillons filtrés (0,1 µm) d’eaux d’entrée de STEU avant et après 15 jours d’incubation. Les échantillons filtrés ont étéensemencés afin de permettre la biodégradation de la MOD. Cette étude de la biodégradabilité de la MOD fluorescente dans les eaux usées peut nous permettre de répondre à deux questions :

- Quelle est la biodégradabilité des composés associés aux pics de fluorescence de type substances humiques (C2, C5 et C6) identifiés (cf A-II.2.1.1.2) dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre ? S’il s’agit de composés de type substances humiques, nous pouvons attendre à ce qu’ils présentent une moindre biodégradabilité en comparaison de celle des composés fluorescents de type protéique.
- Quelle est la biodégradabilité des composés associés aux pics de type protéique (C1, C3 et C4) identifiés (cf A-II.2.1.1.2) dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre ? Ces composés peuvent-ils être de bons indicateurs de la biodégradabilité de la MOD en entrée de STEU ?

2.3.1. Évolution de la concentration en COD et des mesures d’Abs₂₅₄ et SUVA₂₅₄

Entre J₀ et J₁₅ (Figure 44), une décroissance de 55 % de la concentration en COD est observée (J₀= 31 ± 4,65 mgC.L⁻¹ ; J₁₅= 14 ± 2,5 mgC.L⁻¹) dans les eaux usées d’entrée de la STEU Seine Centre. Cette observation illustre le processus de dégradation du COD par la biomasse.

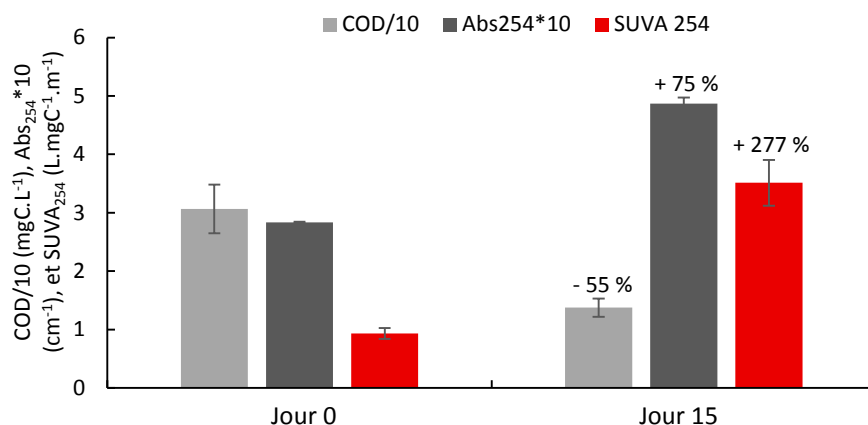


Figure 44 : Evolution de la concentration en COD/10, de l’Abs₂₅₄*10 et du SUVA₂₅₄ entre les jours 0 et 15 d’incubation en Oxitop des eaux brutes de la STEU « Seine Centre » filtrées à 0,1 µm (n = 3) avec pourcentages d’abattements et écart types sur les triplicats

Les valeurs d’Abs₂₅₄ et de SUVA₂₅₄ augmentent respectivement de 75 % (J₀= 0,28 ± 0,2 cm⁻¹; J₁₅= 0,49 ± 0,04 cm⁻¹) et 277 % (J₀= 0,93 ± 0,14 L.mgC⁻¹.m⁻¹; J₁₅= 3,51 ± 0,52 L.mgC⁻¹.m⁻¹). À J₀, les valeurs de SUVA₂₅₄ sont inférieures à 3 L.mgC⁻¹.m⁻¹ illustrant la présence d’une MOD globalement peu humique, hydrophile et de faible poids moléculaire (Swietlik et Sikorska, 2006) alors que celui-ci présente une valeur moyenne supérieure à 3 L.mgC⁻¹.m⁻¹ pour J₁₅, illustrant la présence d’un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaires.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

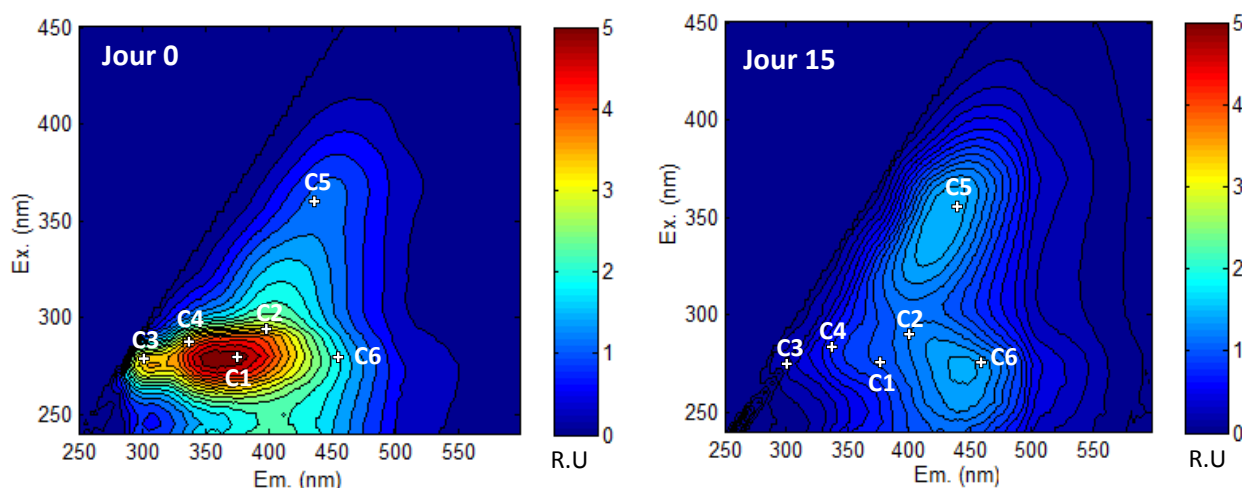
Ces observations permettent de supposer que des structures aromatiques ont été produites durant le processus de biodégradation de la MOD. De manière similaire, Esparza-Soto et Westerhoff (2001) ont étudié le $SUVA_{254}$ de produits microbiens solubles issu de boues activées de trois STEU en Arizona. Les valeurs élevées de $SUVA$ ($3 < SUVA < 4$) observées peuvent être une indication d’une augmentation des liaisons doubles C=C ou peuvent être associées à une augmentation du degré d’humification.

2.3.2. Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D

À cause du faible nombre d’échantillons mesurés lors de ces expérimentations, les spectres mesurés n’ont pas pu être déconvolués par l’approche PARAFAC. L’approche « peak-picking » basée sur la localisation des maximums de fluorescence des composantes PARAFAC observées dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (cf A-II.2.1.1.2) sera donc appliquée ici dans l’objectif de définir la biodégradabilité de ces fluorophores.

2.3.2.1. Spectres de fluorescences 3D de la MOD des eaux brutes aux jours 0 et 15 d’incubation

Les spectres de fluorescences de la Figure 45 présentent l’évolution de la signature de fluorescence de l’eau brute de *Seine Centre* aux jours 0 et 15 d’incubations en Oxitop® pour l’expérimentation réalisée du 16/03/16 au 01/04/16.



Les spectres de fluorescence des eaux brutes de STEU filtrées à 0,1 µm présentent une modification de leur typologie spectrale entre J_0 et J_{15} d’incubation. Pour J_0 une MOD majoritairement de type protéique tryptophane ($\lambda_{ex-em} = 275/378$ nm) domine le signal de fluorescence. A l’inverse, à J_{15} d’incubation, le signal de fluorescence des eaux usées d’entrée de STEU présente un spectre de fluorescence dominé par les composés de type substances humiques C5 ($\lambda_{ex-em} = 360/434$ nm) et C6 ($\lambda_{ex-em} = 275/464$ nm). Ainsi, l’intensité de fluorescence des composés de type protéique a été fortement éliminée entre le début et la fin de la période d’incubations. L’évolution des intensités de fluorescence des pics C1 à C6 est présentée dans le paragraphe suivant.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.3.2.2. Evolution de la fluorescence de la MOD des eaux brutes entre les jours 0 et 15 d’incubation

Comme observé dans la partie A-II.2.1.2.3, le signal de fluorescence de l’eau brute de la STEU *Seine Centre* (Figure 46) comporte à J₀ principalement des composés de type protéique (pic C1 : 4,67 R.U; pic C4 : 4,12 R.U ; pic C3 : 3,45 R.U) et de plus faibles intensités liées aux composés de type substances humiques (pic C2 : 3,58 R.U ; pic C6 : 1,67 R.U ; pic C5 : 1,12 R.U).

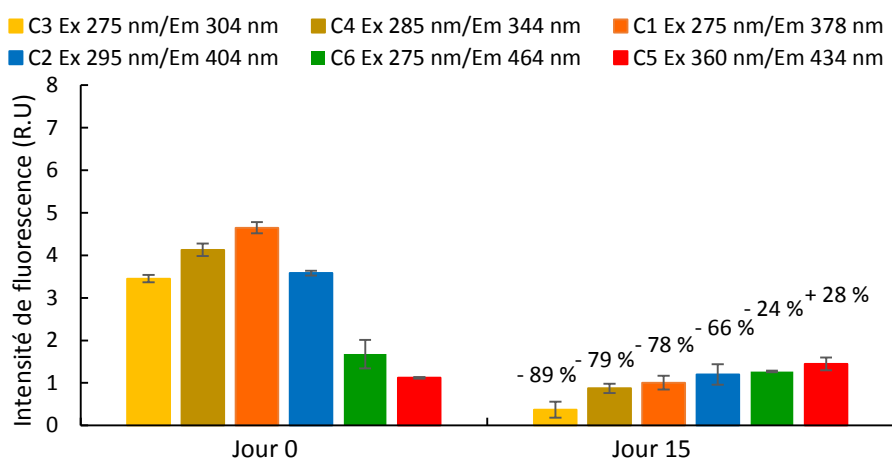


Figure 46 : Evolution de l’intensité de fluorescence entre les jours 0 et 15 d’incubation en Oxitop des eaux brutes de la STEU « Seine Centre » filtrées à 0,1 μm ($n = 3$) avec pourcentages d’abattement et écart types sur les triplicats

Après 15 jours d’incubation, la tendance inverse est observée avec une majorité de composés de type substances humiques (pic C5 : 1,44 R.U ; pic C6 : 1,27 R.U ; pic C2 : 1,20 R.U) et de plus faibles intensités de fluorescence pour les composés de types protéique (pic C1 : 1,01 R.U ; pic C4 : 0,87 R.U ; pic C3 : 0,37 R.U).

Entre J₀ et J₁₅, l’intensité moyenne de fluorescence pour chaque pic de type protéique présente une diminution d’environ 83 % avec par ordre décroissant d’abattement les pics : C3 (- 89 %), C4 (- 79 %) et C1 (- 78 %). La décroissance de ces composés peut être associée à la consommation du substrat par les microorganismes. Choi et al., (2017) a ainsi observé une décroissance de 50% de la fluorescence d’une composante de type tryptophane ($\lambda_{\text{ex-em}} = <220 (275)/355$) entre le début et la fin d’une analyse respirométrique d’eaux usées domestiques d’entrée de STEU. On peut ainsi supposer qu’une majeure partie des composés de type protéique ont été majoritairement totalement dégradés après 15 jours d’incubations. Les composés fluorescents de type tyrosine (C3) présentent les abattements les plus importants de toutes les composantes de type protéique étudiées. Cela laisse supposer que le pic C3 pourrait être un bon indicateur de la biodégradabilité de la MOD dans les eaux usées. Cette observation pourrait être expliquée par les différences structurales des composés de type tyrosine et tryptophane. En effet, les composés de types tyrosine présentant une structure chimique plus simple que celle des composés fluorescents de type tryptophane, il est possible que ces composés soient plus facilement assimilables par les microorganismes et ainsi potentiellement plus rapidement biodégradables que les autres composés de type protéique.

Pour les pics de type substances humiques, deux tendances d’évolution du signal de fluorescence sont observées. Les intensités de fluorescence des pics C2 (substances humiques issues d’une activité biologique récente) et C6 (acides fulviques) diminuent respectivement de 66 et 24 %. Nous avons montré dans la partie précédente que la fraction non humique du pic C6 des eaux usées d’entrée de STEU représentait la majorité du signal de fluorescence observé. En effet, 24 % du

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

signal total de fluorescence du pic C6 était associé à la fraction HPI. On peut supposer que l'abatement de la composante C6 pourrait être expliqué par la biodégradation de cette fraction.

Concernant le pic C2, nous avons montré précédemment que les fractions non humiques (TPI et HPI) représentaient près du tiers de la fluorescence totale et peuvent éventuellement correspondre à des composés biodégradables. En outre, la fraction HPO de C2 est largement majoritaire (68 %).

A l'inverse, le pic C5 augmente de 28 % entre J_0 et J_{15} . S.Yang et al., (2016) ont également observé une augmentation de la fluorescence des pics de type substances humiques ($\lambda_{ex-em} = 300 - 350/400 - 450$ nm) dans l'effluent d'un réacteur biologique à aération séquentielle. Noguera et al., (1994) ont supposé que les substances humiques observées pouvaient être issues d'excrétions de microorganismes au long de leur croissance ou décroissance, en réponse aux modifications de leurs conditions environnementales. De plus, certains carbohydrates et protéines produites pendant l'hydrolyse/dérangement des EPS sont susceptibles d'être convertis en substances humiques (Dignac et al., 2000 ; Dai et al., 2013). D'après Hedges (1988), ces substances humiques sont supposées être le résultat d'une dégradation enzymatique partielle de plusieurs biopolymères et processus de « repolymérisation ». Ces processus de condensations de petites molécules organiques obtenues après dégradation sont réalisés par des procédés abiotiques spontanés et des procédés enzymatiques. Enfin d'après Riffaldi et al., (1982), ces acides humiques apparaissent plus aromatiques que les acides humiques issus des sols.

Ainsi, une partie de l'intensité de fluorescence du pic C5 observée au jour 15, pourrait être le résultat d'un processus de production de composés de types substances humiques réfractaires issus de l'activité biologique. Une partie de ce signal pourrait aussi provenir de composés anthropiques, tels que les agents azurants, peu biodégradables (Poiger et al., 1998 ; Hayashi et al., 2002), initialement présents dans les eaux usées en entrée de STEU. Cependant, les variations de ces qualités et quantités de MOD fluorescente sont à prendre avec précaution. En effet, on pourrait également supposer qu'une partie des composés présents initialement aient été dégradés puis remplacés par d'autres composés aux structures similaires lors du processus de biodégradation.

Pour J_0 (Figure 47), les valeurs moyennes des ratios des composés de type protéique (C1 : 4,15 ; C4 : 3,68 ; C3 : 3,07) sur C5 sont plus élevées que celles observées pour les ratios des composés de type substances humiques C2/C5 (3,20) et C6/C5 (1,50). À J_{15} , l'ensemble des ratios de pics de fluorescence ont diminué (C3/C5 : - 92 % ; C4/C5 : - 84 % ; C1/C5 : - 83 % ; C2/C5 : - 74 % ; C6/C5 : - 41 %), illustrant l'augmentation de l'intensité de fluorescence de la composante C5 de type substances humiques en comparaison de l'abatement des autres pics de fluorescence causée par l'activité microbienne. Enfin, le HIX (Figure 47) augmente de 87 % (de 1,21 à 2,77) pendant l'incubation permettant de supposer une augmentation du degré d'humification de la MOD entre le J_0 et J_{15} .

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

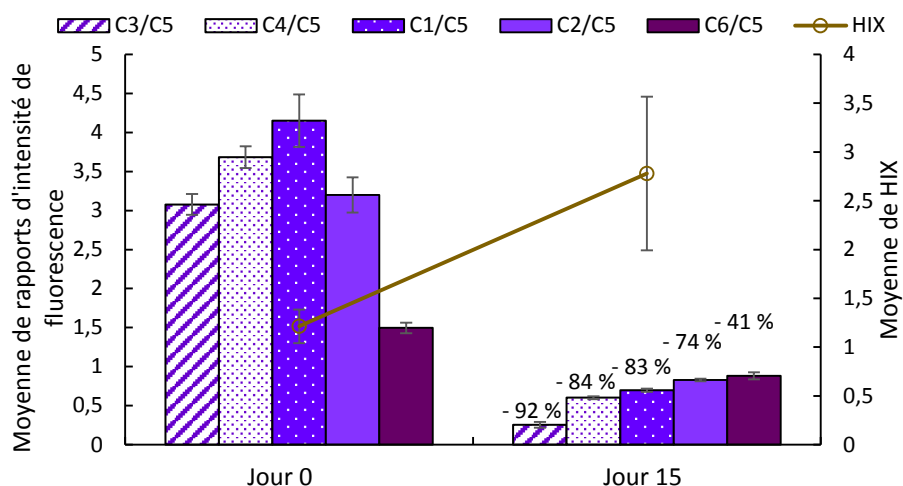


Figure 47 : Evolution des ratios d’intensité de fluorescence des pics C3, C4, C1, C2 et C6 normalisés par C5 avec écart types, entre les jours 0 et 15 d’incubation en Oxitop des eaux brutes de la STEU « Seine Centre » filtrées à 0,1 μm ($n = 3$) avec pourcentages d’abattements et écart types sur les triplicats mais aussi pourcentages d’abattements

Les ratios incorporant des pics de fluorescence de types protéique sont les plus abattus après 15 jours d’incubations. Ainsi les composés de type protéique présentent un fort potentiel d’utilisation comme indicateur de suivi du potentiel de biodégradabilité d’une eau usée d’entrée de STEU filtrée.

Pendant la période d’incubation et donc de biodégradation de la MOD, le COD a baissé d’un facteur 2 tandis que l’absorbance a augmenté de 75 % indiquant une augmentation de la concentration en composés aromatiques malgré la baisse du COD. L’aromaticité de la MOD a considérablement augmenté, le SUVA atteignant une valeur comprise entre 3 et 4.

En termes de fluorescence, l’évolution de la MOD pendant l’incubation est très nette avec une diminution très forte (- 75 % à - 90 %) de l’intensité de fluorescence pour les pics protéiques (C1, C3 et C4). Le pic C3 notamment présente la baisse la plus forte (- 89 %), laissant supposer qu’il pourrait être un bon indicateur de la MOD biodégradable dans les eaux usées.

Pour les pics de type substances humiques d’origine biologique récente (C2), la fluorescence baisse fortement (- 66 %). Pour les pics liés à des substances humiques plus matures, une baisse plus faible est observée (- 24 % pour C6), alors que l’intensité du pic de fluorescence C5 augmente même de 28 %. Ceci est cohérent avec l’augmentation observée pour le SUVA et l’indice HIX.

Les résultats obtenus montrent que la spectrométrie de fluorescence permet de distinguer les fluorophores dans les eaux usées selon leur biodégradabilité. Il apparaît que la biodégradabilité des pics humiques est nettement inférieure à celle des pics protéiques mis à part pour la composante C2 qui a une biodégradabilité élevée. Pour le pic C6, 24 % des composés fluorophores sont biodégradés pendant l’incubation, ce qui est assez peu et pourrait correspondre à la dégradation des fluorophores qui appartiennent à la fraction HPI. Pour le pic C5, l’intensité augmente de 28 %, ce qui semble indiquer une production de fluorophores pendant l’incubation et/ou une faible biodégradabilité des fluorophores initialement présents (ex : agents azurants).

Enfin, pour les pics humiques C6 et C5, il est difficile de trancher entre faible biodégradabilité et production de fluorophores pendant l’incubation.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

3. Conclusion

Un total de six composantes PARAFAC ont été identifiées à partir des spectres d'excitation-émission des eaux usées prélevées en entrée de la STEU *Seine Centre*. Trois d'entre elles sont reliées aux composés de type protéique : la composante C1 de type tryptophane, la composante C3 de type tyrosine et la composante C4 associée à un mélange d'acides aminés. Les autres composantes présentent des localisations similaires aux composés de type substances humiques de différentes origines et/ou maturités : C2 de type substances humiques d'origine biologique récente, C6 et C5 de type substances humiques. Cette interprétation reste sujette à caution notamment pour la composante C5. En effet, d'autres composés d'origine anthropique (ex : agents azurants) peuvent présenter des localisations d'intensités maximales de fluorescence dans des zones similaires aux composés de types substances humiques pour les eaux usées en entrée de STEU.

Ces fluorophores ont été utilisés pour suivre l'évolution temporelle de la MOD des eaux usées en entrée de la STEU *Seine Centre*. La charge des eaux usées semble augmenter durant la matinée avec notamment une augmentation entre 08h30 et 14h00 des concentrations de MES, COT, COD des DBO₅ totale et soluble ainsi que des DCO totale et soluble. Généralement ces paramètres globaux se stabilisent durant l'après-midi mais certains semblent montrer une légère tendance à l'augmentation, la DBO soluble notamment. Le signal de fluorescence des eaux brutes est principalement constitué de composés de type protéique (C3, C1, C4). On observe de plus faibles intensités de fluorescence, liées aux composés de type substances humiques (C2, C6, C5).

Afin de caractériser la qualité de la MOD, l'évolution des composantes normalisées par la composante C5 a été observée. Les évolutions temporelles (à l'échelle de la journée et entre les deux périodes de prélèvement) de ces composantes normalisées montrent que, en plus des variations quantitatives, la qualité de la MOD varie pendant la journée et que la spectrométrie de fluorescence et en mesure de mettre en évidence ces variations de qualité. Il apparaît notamment que les ratios d'intensités de fluorescence des composés de type protéique/composés de type substances humiques ne sont pas stables dans la journée. En outre, l'évolution des ratios n'est pas similaire d'un jour à l'autre avec notamment deux tendances très différentes observées pour les deux périodes de prélèvement. La quantité de MOD biodégradable varie donc dans la journée sans être uniquement en fonction de la quantité de MOD. Ces observations soulignent la nécessité de caractériser la MOD en continu dans les eaux usées des STEU pour suivre au mieux ces variations.

Le fractionnement physico-chimique du COD d'un échantillon d'eau usée a révélé une fraction HPO relativement faible et surtout une fraction HPI basique très élevée par rapport aux échantillons du milieu récepteur. L'inverse est observé pour la fraction HPI acide. Le fractionnement de l'échantillon de STEU nous a permis d'évaluer la répartition des fluorophores associés à C2, C5 et C6 selon les différentes fractions :

- Les fluorophores associés à la composante C2 se trouvent pour la plupart dans la fraction HPO. Le reste des fluorophores associés C2 se partagent entre les fractions HPI et TPI. Il n'y a pas pour cette composante de différence sensible entre l'échantillon de STEU et les échantillons du milieu récepteur.
- Pour les fluorophores associés à C6, la situation est très différente avec des fluorophores majoritairement présents dans la fraction HPO pour les échantillons du milieu récepteur (70 à 75 %) tandis que pour l'échantillon de STEU, les fluorophores sont à moins de 40 % dans la fraction HPO. Ils sont majoritairement dans les fractions TPI (40 %) et dans la fraction HPI (20 %). Nous observons que ces les fluorophores associés à cette composante C6, censés être

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

de nature humique, se trouvent majoritairement pour l'échantillon de STEU dans des fractions non humiques.

- Pour les fluorophores associés à la composante C5, la situation est assez proche que pour C6 mais avec tout de même une fraction HPO (55 %) plus importante pour les échantillons de STEU que pour C6. Il apparaît donc que près de la moitié des fluorophores associés à C5 en STEU se trouvent dans des fractions non humiques tandis que pour ceux se trouvant dans la fraction HPO, un réel doute subsiste sur leur nature réellement humique. En effet les agents azurants semblent présenter une fluorescence exactement similaire à C5 en termes de localisation. En outre un calcul de bilan de masse, très imparfait, montre que les agents azurants sont émis dans les eaux usées domestiques en quantité suffisamment grande pour être à l'origine d'environ 10 % de la fluorescence des eaux usées en C5. Ces résultats ont montré qu'une partie importante des fluorophores associés aux pics C2, C5 et C6 ne sont pas de nature humique en STEU. C'est surtout le cas pour les pics C6, C5 et dans une moindre mesure pour C2.

L'étude de la biodégradabilité de ces fluorophores nous a apporté des informations intéressantes. Pendant la période de biodégradation de la MOD, le COD a baissé d'un facteur 2. En termes de fluorescence, l'évolution de la MOD pendant l'incubation est très nette avec une diminution très forte (- 75 % à - 90 %) de l'intensité de fluorescence pour les pics protéiques (C1, C3 et C4). Le pic C3 notamment présente la baisse la plus forte (- 89 %), laissant supposer qu'il pourrait être un bon indicateur de la MOD biodégradable dans les eaux usées. Pour les pics de type substances humiques la fluorescence baisse fortement (- 66 %) pour les substances humiques d'origine biologique récente (C2). Pour les pics liés à des substances humiques plus matures, la baisse est plus faible (- 24 % pour C6). L'intensité du pic de fluorescence C5 augmente même de 28 %. Ceci est cohérent avec l'augmentation observée pour le SUVA et l'indice HIX.

Les résultats obtenus montrent que la spectrométrie de fluorescence permet de distinguer les fluorophores dans les eaux usées selon leur biodégradabilité. Il apparaît que la biodégradabilité des pics humiques est nettement inférieure à celle des pics protéiques mis à part pour la composante C2 qui a une biodégradabilité élevée. Pour le pic C6, 24 % des composés fluorophores sont biodégradés pendant l'incubation, ce qui est assez peu et pourrait correspondre à la dégradation des composés fluorophores qui appartiennent à la fraction HPI. Pour le pic C5, l'intensité augmente de 28 %, ce qui semble indiquer une production de fluorophores pendant l'incubation et/ou une faible biodégradabilité des fluorophores initialement présents (ex : agents azurants). Pour les pics humiques C6 et C5, il est difficile de trancher entre faible biodégradabilité et production de fluorophores pendant l'incubation

Les informations obtenues ont permis de mieux caractériser les propriétés physico-chimiques des fluorophores en entrée de STEU ainsi que leur biodégradabilité. Cela pourra permettre de prédire plus justement leur évolution pendant l'épuration. La confrontation des intensités de fluorescence de ces fluorophores avec les valeurs des paramètres globaux généralement utilisés pour piloter les filières épuration tels que la DCO, DBO₅ ou le COD va être réalisée dans le chapitre suivant. L'objectif étant de trouver des paramètres dérivés de la fluorescence qui peuvent être des bons indicateurs de ces paramètres globaux.

Chapitre III - Prédiction de paramètres globaux (DBO₅/DCO/NH₄⁺) par Spectrométrie de fluorescence 3D dans les eaux usées en entrée de STEU

L’efficacité du traitement des eaux usées est traditionnellement définie par la mesure de paramètres globaux tels que la demande biochimique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) (Reynolds et Ahmad, 1997 ; Bourgeois et al., 2001). Néanmoins, ces techniques sont chronophages, présentent d’importants coûts de mise en œuvre et ne sont pas directement applicables *in situ* pour suivre les quantité et qualité de matière organique (Chong et al., 2013 ; Carstea et al., 2016). L’ensemble de ces problématiques illustre l’urgence d’identifier de nouvelles méthodes de suivi substituables aux méthodes préexistantes. De telles méthodes permettront d’optimiser l’efficacité de traitement des STEU, continuellement sujettes à des variations de qualité et quantité de MOD dans ses influents.

La MOD constituant la principale source de fluorescence en STEU, la spectrométrie de fluorescence peut être utilisée afin de contrôler la qualité des eaux usées de manière alternative aux indicateurs traditionnels (Reynolds et Ahmad, 1997 ; Ahmad et Reynolds, 1999 ; Reynolds, 2002 ; Cumberland et Baker, 2007 ; Hudson et al., 2008 ; Hur et al., 2008 ; Henderson et al., 2009). Une large palette d’indicateurs de la qualité des eaux incluant la DBO₅, la DCO, le COD, le COT, semble être corrélée avec les intensités de fluorescence de certaines zones spectrales ou encore avec des composantes PARAFAC. La caractérisation de la qualité et la quantité de MOD par fluorescence permettrait d’optimiser la gestion des processus clefs du traitement des eaux usées par une connaissance rapide des charges entrantes. Un panel des possibilités d’applications de cette technique en STEU est présenté ci-après.

Cette étude est, à notre connaissance, la première utilisant PARAFAC dans l’objectif de caractériser la MOD des eaux brutes de STEU en intégrant des prélèvements en entrée de STEU à l’échelle de l’heure. Ces travaux ont donc pour objectifs :

- La construction de modèles de prédiction de la qualité des eaux brutes basés sur les relations potentielles entre des scores de composantes PARAFAC et des paramètres de suivi de qualité des eaux traditionnellement utilisés (DBO₅, COD, DCO, etc.).
- De remplacer les composantes PARAFAC de ces modèles par des pics de fluorescence dérivés de ces composantes, dans un souci de transfert opérationnel de ces modèles de prédiction.
- De tester le potentiel de ces modèles de prédiction développés pour la STEU Seine-Centre dans d’autres STEU de l’agglomération parisienne.

Cette approche permettra de fournir de nouveaux outils de suivi en ligne facile à automatiser et transférable aux opérationnels du traitement des eaux usées. Ce type de suivi permettra de réduire les coûts énergétiques des STEU (réactifs chimiques, pompages et aérations) et de mieux contrôler les traitements biologiques.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

1. Matériels et méthodes

1.1. Prélèvements

69 échantillons d’eaux brutes ont été prélevés en entrée de la filière de traitement des eaux de la STEU *Seine Centre* (Colombes, France : 240 000 m³.j⁻¹). Il s’agit des mêmes échantillons que ceux présentés dans la partie A.I.

Afin de vérifier si les modèles de prédiction que nous allons développer pour la STEU *Seine Centre* sont généralisables à d’autres STEU de l’agglomération parisienne, des échantillons ponctuels d’eaux brutes des STEU suivantes ont été prélevés entre juin et juillet 2016 : 3 échantillons issus de la STEU *Marne Aval* (75 000 m³.j⁻¹), 6 échantillons de la STEU *Seine Amont* (600 000 m³.j⁻¹), 3 échantillons issus de la STEU *Seine Morée* (50 000 m³.j⁻¹), 8 échantillons de la STEU *Seine Aval* (1 700 000 m³.j⁻¹) et 2 échantillons de la STEU *Seine Grésillons* (300 000 m³.j⁻¹). Ceux-ci ont subi le même traitement que les prélèvements de la STEU *Seine Centre* et seront traités selon le protocole décrit dans la partie A.I.

1.1. Paramètres globaux

Les paramètres suivants DBO₅ soluble et totale, DCO soluble et totale, COD, COT, ammonium, nitrates, nitrites, conductivité, pH ont été mesurés selon la procédure décrite à la partie A-II.1.1.2.1. Les paramètres globaux ont été analysés au laboratoire de la DIE de Colombes pour l’ensemble des stations étudiées.

1.2. Mesures optiques

Les mesures de spectroscopie UV-visibles et spectrométrie de fluorescence 3D ont été réalisées selon le mode opératoire décrit à la partie A-II.1.1.2.2.2. Les mesures ont été réalisées à la DIE du SIAAP à Colombes (92).

1.3. 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 caractériser la covariation des différents paramètres testés. Pour chaque corrélation comportant des données normalement distribuées (test de Shapiro-Wilk), le coefficient de Pearson a été défini. Pour identifier les modèles de régression linéaire multiple, une analyse de type « backward » a été utilisée.

Le degré de précision des estimations des valeurs de x en fonction des valeurs de y sera défini via le calcul d’intervalles de confiances. Ceux-ci ont été calculés pour les droites de régression au niveau de confiance 95 %, d’après la formule suivante (Saporta, 2006) :

$$y \pm t\hat{\sigma} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_i (x - \bar{x})^2}}$$

Avec

y : variable réponse

x : variable explicative

n : nombre de valeurs

t : valeur de la variable de Student telle que $P(|T_{n-2}| > t) = 5\%$

σ : déviation standard

L’intervalle de prédiction de chaque droite de régression est défini selon l’équation suivante (Saporta, 2006) :

$$y \pm t\hat{\sigma} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_i (x - \bar{x})^2}}$$

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Les intervalles de prévision ont été définis selon $\alpha = 5 \%$. On notera que l’intervalle de prédiction sera toujours plus grand que l’intervalle de confiance car celui-ci dépend de l’erreur associée aux futures observations.

1.4. Constructions des modèles de prédiction de paramètres globaux dans les eaux brutes de STEU

Dans un premier temps, seuls les scores des composantes PARAFAC identifiées dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* sont utilisés pour construire les modèles de régression linéaires simples et multiples de prédiction des paramètres globaux (cf A.II-1.3).

Dans un second temps, comme l’approche PARAFAC n’est pas encore utilisable *in situ* et est difficilement transférable aux opérationnels en raison de sa complexité, nous avons utilisé les intensités de fluorescence obtenues aux emplacements des maxima de fluorescence (λ_{ex-em}) des composantes pour construire des modèles de prédiction des paramètres globaux des eaux usées de la STEU *Seine Centre* à la place des scores des composantes PARAFAC. Ces intensités de fluorescence sont extraites des matrices d’excitation-émission des spectres de fluorescence 3D obtenus précédemment, après prétraitement (soustraction du blanc, normalisation par l’aire du pic du Raman de l’eau).

Enfin, nous avons développé le même type de modèle de prédiction pour un total de 83 échantillons d’eaux usées d’entrée de 6 STEU du SIAAP (*Marne Aval, Seine Morée, Seine Amont, Seine Centre, Seine Aval* et *Seine Grésillons*) de l’agglomération parisienne. Comme à l’étape précédente, nous avons également utilisé les intensités de fluorescence obtenues aux emplacements des maxima de fluorescence de ces composantes (λ_{ex-em}) à la place des scores des composantes PARAFAC.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2. Résultats et discussions

2.1. Modèles de prédiction des paramètres globaux dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre

Cette partie concentrera les différentes relations identifiées entre les indices de fluorescence et les paramètres globaux solubles mesurés. Pour chaque paramètre étudié, les corrélations simples et multiples seront présentées. Seules les corrélations avec d’importants coefficients de détermination ($r^2 > 0,5$; $p < 0,01$) seront discutées. Sur les 69 échantillons du jeu de données, 7 échantillons n’ont pas pu être pris en compte car les valeurs de paramètres globaux obtenues ont été jugées erronées et donc non transmises par le laboratoire certifié du SIAAP en charge de ces analyses.

2.1.1. Modèles de prédiction de paramètres globaux par régression linéaire simple dans les eaux brutes de STEU

L’ensemble des coefficients de corrélations obtenus entre les scores des composantes PARAFAC, les scores des composantes normalisés par le score de la composante C5, les indices de fluorescence et les paramètres globaux dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre sont regroupés dans la matrice de corrélation du Tableau 13. Mis à part les corrélations entre les composantes PARAFAC discutées ci-dessous, seules les corrélations entre les paramètres globaux (DCOs, DBO₅ soluble et [NH₄⁺]) et les paramètres dérivés de la fluorescence/spectroscopie UV-visible seront discutées. Parmi ces paramètres dérivés de la fluorescence, nous utiliserons les ratios de scores de composante. Seules les composantes normalisées par la composante C5 (la plus humique) seront présentées, aucune corrélation avec les autres ratios de composante n’ayant été observée.

2.1.1.1. Corrélations entre les composantes PARAFAC

➤ Relations entre les scores des composantes PARAFAC (n = 62)

Le Tableau 12 présente les corrélations entre les composantes PARAFAC dans les eaux brutes de STEU.

Tableau 12 : Coefficients de détermination obtenus pour les corrélations de régressions linéaires simples entre les scores des composantes PARAFAC dans les eaux usées d’entrée de la STEU « Seine Centre » (n = 62)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6
C1	1	0,677	0,722	0,739	0,587	0,520
C2		1	0,751	0,830	0,736	0,837
C3			1	0,793	0,494	0,442
C4				1	0,609	0,601
C5					1	0,733
C6						1

gris clair : $p < 0,05$; gris foncé : $p < 0,0001$

Aucune anti-corrélation n’a été observée, il ne s’agit que de corrélations positives. La majorité des composantes PARAFAC présentent des coefficients de détermination significatifs pouvant illustrer une possible coévolution/dépendance de leurs scores dans les eaux brutes de STEU sans doute en lien avec les variations de la concentration en COD. La composante C2 relative aux composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente comporte un coefficient de détermination important avec la composante C4 associée à un mélange d’amino-acides

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

($r^2 = 0,830$; $p < 0,0001$) ainsi qu'avec les composantes C6 ($r^2 = 0,837$; $p < 0,0001$) et C5 ($r^2 = 0,736$; $p < 0,0001$) reliées aux composés de type substances humiques.

Les composantes de types substances humiques C5 et C6 sont également corrélées entre elles ($r^2 = 0,733$; $p < 0,0001$). Elles sont également modérément corrélées avec la composante C1 liée aux composés de type tryptophane ($r^2 = 0,587 - 0,520$) et avec la composante C4 associée aux composés de type amino-acides ($r^2 = 0,609 - 0,601$). Les composantes C5 et C6 présentent des coefficients de détermination inférieurs à 0,5 avec la composante C3 de type tyrosine ($r^2 = 0,494 - 0,492$). Les composés de type tyrosine sont principalement corrélés avec les autres composantes de types protéique (C4 $r^2 = 0,793$; $p < 0,001$ et C1 $r^2 = 0,722$; $p < 0,001$) et avec la composante C2 liée aux composés de types substances humiques issues d'une activité biologique récente ($r^2 = 0,751$; $p < 0,001$).

A l'inverse de C3, les scores d'autres composantes de type protéique, C1 (tryptophane) et C4 (amino-acides) sont bien corrélés avec les composantes de type substances humiques C5 ($r^2 = 0,586 - 0,609$; $p < 0,001$) et C6 ($r^2 = 0,520 - 0,601$; $p < 0,001$) permettant de proposer ainsi l'hypothèse d'une possible coévolution de ces composés au long de la journée. Enfin, les composés de type tryptophane (C1) sont principalement corrélés ($r^2 = 0,739$; $p < 0,001$) avec les composés de type amino-acides (C4).

A l'inverse de C1, C4 comporte un important coefficient de détermination avec les composés de types substances humiques issues d'une activité récente C2 ($r^2 = 0,830$; $p < 0,001$).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Tableau 13 : Matrice de Corrélations entre les composantes PARAFAC, indices de fluorescence et paramètres globaux observées dans les eaux usées d’entrée de STEU « Seine Centre » (n = 62)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C1/C5	C2/C5	C3/C5	C4/C5	C6/C5	HIX	BIX	NH ₄ ⁺	DBO _{5s}	DCOs	Abs ₂₅₄	SUVA ₂₅₄
C1	1	0,677	0,722	0,739	0,587	0,520	0,220	0,064	0,115	0,033	0,237	0,226	0,185	0,633	0,443	0,424	0,681	0,227
C2		1	0,751	0,830	0,736	0,837	0,007	0,037	0,069	0,013	0,189	0,236	0,199	0,832	0,571	0,563	0,698	0,031
C3			1	0,793	0,494	0,442	0,110	0,004	0,371	0,109	0,203	0,538	0,086	0,676	0,703	0,829	0,646	0,185
C4				1	0,609	0,602	0,054	0,030	0,139	0,128	0,214	0,402	0,155	0,640	0,504	0,574	0,663	0,122
C5					1	0,733	0,036	0,427	0,012	0,082	0,576	0,053	0,516	0,565	0,574	0,420	0,698	0,010
C6						1	0,004	0,115	0,000	0,009	0,111	0,057	0,349	0,653	0,451	0,344	0,609	0,000
C1/C5							1	0,271	0,480	0,460	0,089	0,181	0,114	0,035	0,000	0,013	0,015	0,345
C2/C5								1	0,418	0,536	0,647	0,094	0,606	0,041	0,120	0,021	0,147	0,009
C3/C5									1	0,622	0,041	0,596	0,159	0,063	0,077	0,216	0,036	0,213
C4/C5										1	0,186	0,440	0,248	0,008	0,001	0,038	0,000	0,149
C6/C5											1	0,012	0,382	0,145	0,322	0,211	0,303	0,024
HIX												1	0,058	0,193	0,269	0,374	0,187	0,145
BIX													1	0,188	0,227	0,116	0,294	0,002
NH ₄ ⁺														1	0,632	0,593	0,818	0,066
DBO _{5s}															1	0,703	0,730	0,008
DCOs																1	0,678	0,094
Abs ₂₅₄																	1	0,123
SUVA ₂₅₄																		1

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.1.1.2. Prédiction de la concentration en Ammonium dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre

La forme ammoniacale de l’azote (NH_4^+) présente des corrélations significatives avec les indices de fluorescence et l’ Abs_{254} dans l’eau brute de la STEU *Seine Centre* ($n = 62$). Le meilleur coefficient de détermination observé avec la concentration en NH_4^+ dans les eaux usées d’entrée de STEU est obtenu avec les scores de la composante C2 ($r^2 = 0,832$; $p < 0,0001$) (Figure 48). Celle-ci est associée aux composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente. La concentration en NH_4^+ présente également de plus faibles corrélations avec les scores des autres composantes PARAFAC tels que, par ordre décroissant : C3 ($r^2 = 0,676$; $p < 0,001$) associée aux composés de type tyrosine, C6 ($r^2 = 0,653$; $p < 0,001$) liée aux composés de type substances humiques, C4 ($r^2 = 0,640$; $p < 0,001$) représentative d’un mélange de protéines, C1 de type tryptophane ($r^2 = 0,633$; $p < 0,001$) et enfin C5 ($r^2 = 0,565$; $p < 0,001$) caractéristique de composés de type substances humiques.

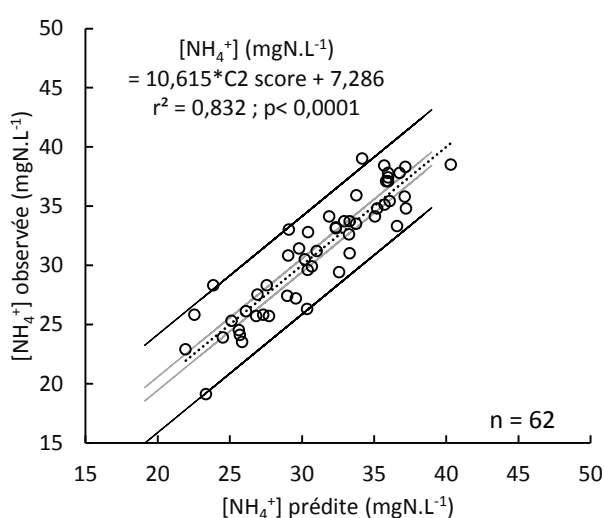


Figure 48 : Corrélation entre la $[\text{NH}_4^+]$ prédite via le score PARAFAC de C2 et la $[\text{NH}_4^+]$ observée dans les brutes de la STEU « Seine Centre »

L’ Abs_{254} nm (Figure 50) présente aussi un coefficient de détermination important avec la concentration en NH_4^+ avec un r^2 de 0,818 ($p < 0,001$).

Dans un souci de transfert opérationnel, le meilleur modèle de prédiction de la concentration de NH_4^+ par fluorescence été recalculé avec les intensités du pic C2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 295/404$ nm) à la place des scores de la composante C2. Un coefficient de détermination de 0,811 ($p < 0,001$) est observé (Figure 49).

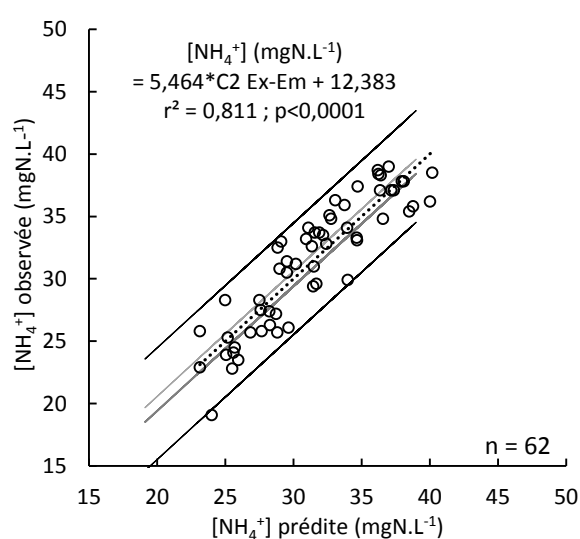


Figure 49 : Corrélation entre la $[\text{NH}_4^+]$ prédite via l’intensité de fluorescence du pic C2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 295/404$ nm) et la $[\text{NH}_4^+]$ observée dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre »

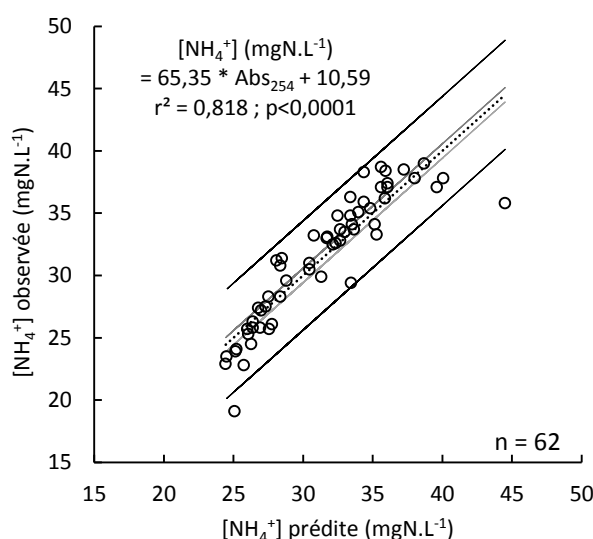


Figure 50 : Corrélation entre la $[\text{NH}_4^+]$ prédite via l’ Abs_{254} nm et la $[\text{NH}_4^+]$ observée dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre »

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

On peut conclure que les mesures d’absorbance et de fluorescence présentent des potentiels de prédictions équivalents de la concentration en NH_4^+ dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre*. Il faut noter que les corrélations observées entre les paramètres de fluorescence et la concentration en NH_4^+ sont sans doute dues à des phénomènes d’intercorrélations et non à une mesure directe de l’ammonium qui n’est pas fluorescent. Il est donc probable que la concentration en ammonium soit corrélée avec des composés organiques eux-mêmes liés avec certains paramètres de fluorescence, et en particulier la composante C2.

On notera qu’une étude réalisée par Pons et al., (2005) a mis en évidence une relation entre la fluorescence mesurée à $\lambda_{\text{ex-em}} = 316/366$ nm et la concentration de NH_4^+ dans les eaux brutes d’une STEU française ($r^2 = 0,610$; $p < 0,001$; $n = 67$). Cette relation concerne un pic de intensité de fluorescence localisé à des longueurs d’ondes plus élevées en comparaison du pic C2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 295/404$ nm) retenu pour notre étude. Cette différence peut être liée aux différents temps de séjour de la MO dans le réseau de collecte qui peuvent influencer la proportion d’azote sous forme ammoniacale. Ainsi outre la nature de la MO collectée, il est possible que la MO observée dans leur étude n’ait pas subi les mêmes processus de transformation durant son transport jusqu’à l’entrée de STEU que dans cette étude.

2.1.1.3. Prédiction de la demande chimique en oxygène soluble dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*

La demande chimique en oxygène soluble (DCOs) présente un coefficient de détermination important avec la composante C3 liée aux composés de type tyrosine ($r^2 = 0,829$; $p < 0,0001$) tel que présenté dans la Figure 51. La DCOs est également reliée avec la fluorescence des composés amino-acides (C4 : $r^2 = 0,574$; $p < 0,001$) ainsi qu’avec les composés de types substances humiques issues d’une activité biologique récente (C2 : $r^2 = 0,563$; $p < 0,001$). Ces observations concordent avec les résultats des tests de biodégradabilités (cf A-II.2.3) où d’importants abattements des pics C3 (- 89 %) et C4 (- 79 %) ainsi que des pic C2 (- 66 %) ont été mis en évidence.

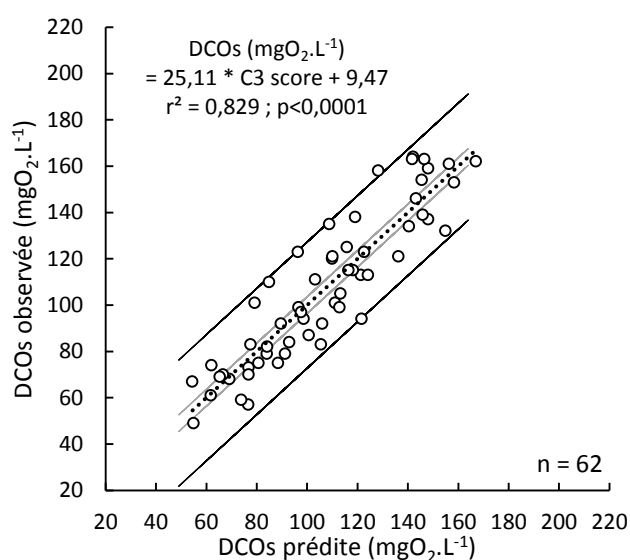


Figure 51 : Corrélation entre la DCOs prédite via le score PARAFAC de C3 et la DCOs observée dans les brutes de la STEU « Seine Centre »

Aucune autre étude n’a relié la fluorescence des composés fluorescents observés avec uniquement des échantillons d’eaux brutes de STEU (généralement plusieurs étapes de traitement) ce qui comme on l’a dit, peut augmenter artificiellement les coefficients de corrélations mesurés. On notera cependant que ces études ont montré des corrélations entre des composés de type protéine-tryptophane avec les DCO mesurées pour un ensemble d’étapes de traitement (Reynolds, 2002 ; Bridgeman et al., 2013 ; Cohen et al., 2014).

Les autres composantes (C1, C5 et C6) sont nettement moins bien corrélées avec la DCOs.

Enfin la DCOs présente également une corrélation significative avec l’Abs₂₅₄ ($r^2 = 0,678$) dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (Figure 52).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Les scores de la composante C3 ($\lambda_{ex-em} = 275/304$ nm) présentent les coefficients de corrélation les plus importants. Un coefficient de détermination égal à 0,825 ($p < 0,001$) (Figure 53) est obtenu avec les intensités du pic C3 (utilisées à la place des scores de la composante C3). Ce modèle présente un coefficient de détermination très proche de celui observé avec le score de la composante C3 ($r^2 = 0,829$; $p < 0,001$).

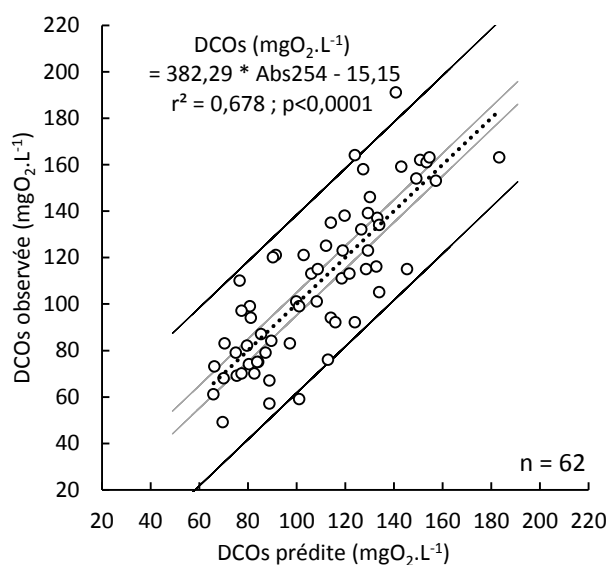


Figure 52 : Corrélation entre la DCOs prédite via l'Abs₂₅₄ nm et DCOs observée dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre »

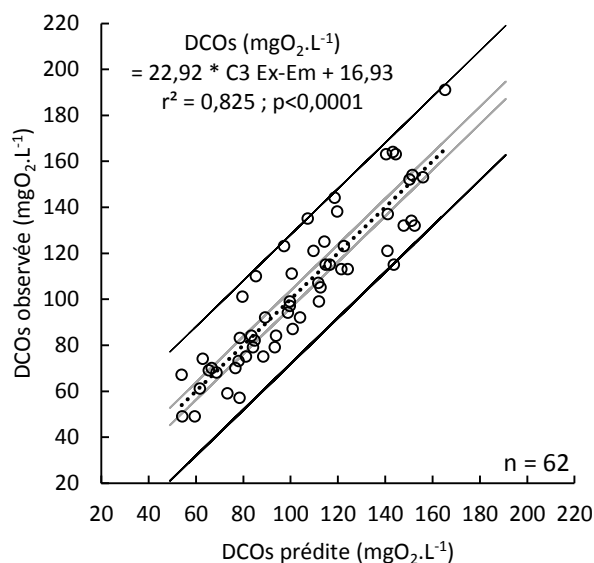


Figure 53 : Corrélation entre la DCOs prédite via l'intensité de fluorescence du pic C3 ($\lambda_{ex-em} = 275/304$ nm) et la DCOs observée dans les brutes de la STEU « Seine Centre »

Ce modèle présente donc un fort potentiel d'utilisation pour permettre l'évaluation de la DCOs dans les eaux de STEU et notamment la STEU *Seine Centre*. La spectrométrie de fluorescence se présente également, pour cette application-là, comme une méthode alternative à la mesure classique de DCO soluble qui sera prochainement interdite dans l'union européenne.

2.1.1.4. Prédiction de la demande biochimique en oxygène soluble en cinq jours dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*

La demande biochimique en oxygène à cinq jours soluble (DBO₅ soluble) présente le coefficient de détermination le plus important avec la composante protéique C3 de type tyrosine pour un r^2 égal à 0,703 ($p < 0,0001$) (Figure 54). Cela coïncide avec les résultats obtenus lors des tests de biodégradabilités de la partie A-II.2.3, où nous avons mis en évidence que la composante C3 est également associée aux composés qui se biodégradent le plus durant l'expérience de biodégradation réalisée sur 15 jours. Il est donc assez cohérent de trouver ici une forte corrélation entre cette composante en la DBO₅ soluble

De plus faibles coefficients de corrélations sont obtenus avec les scores PARAFAC des composantes associées aux substances humiques de diverses maturités (C5 : $r^2 = 0,574$; $p < 0,001$. C2 : $r^2 = 0,571$; $p < 0,001$) ainsi qu'avec la composante C4 liée aux composés de type amino-acide ($r^2 = 0,504$; $p < 0,001$).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

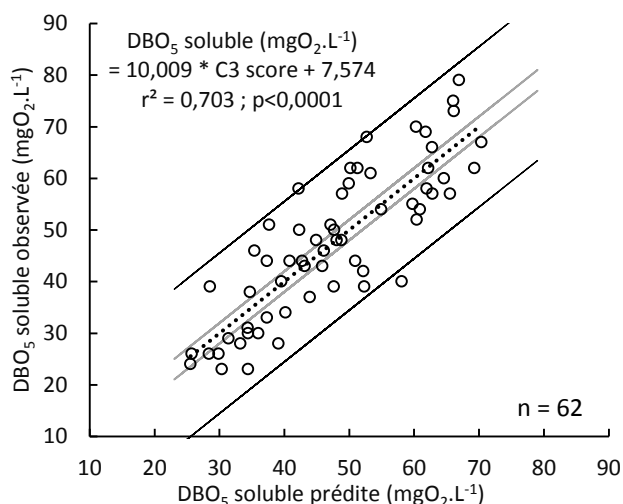


Figure 54 : Corrélation entre la DBO₅ soluble prédite via le score PARAFAC de C3 et la DBO₅ soluble observée dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre »

Enfin, les composés fluorescents de type tryptophane (C1) et les composés de type substances humiques (C6), présentent des coefficients de corrélations inférieurs à 0,5.

Après la mise en évidence de ces résultats, il est probable que la MOD biodégradable des eaux brutes de STEU soit reliée aux composés de type tyrosine (C3) ainsi qu’aux composés de type substances humiques issues d’une production biologique récente (C2).

Tout comme pour la DCOs, aucune étude ne présente de modèles de prédictions spécifiques de la fluorescence des eaux brutes de STEU.

La littérature ne rapporte que des modèles de régression linéaire incorporant différentes étapes de traitement de la MOD en STEU. Ainsi les r^2 reportés peuvent présenter des valeurs élevées de manière artificielle.

La DBO₅ soluble présente également une forte corrélation avec l’Abs₂₅₄ ($r^2 = 0,730$; $p < 0,0001$) supérieure à celle avec la composante C3 comme le présente la Figure 55. Cette observation reste valable même pour le modèle de prédiction de la DBO₅ soluble basé sur l’intensité de fluorescence du pic C3 (Figure 56) ($r^2 = 0,672$; $p < 0,001$). Ainsi l’Abs₂₅₄ présente un potentiel de prédiction de la concentration en DBO₅ soluble supérieur à celui de la fluorescence pour des modèles de régression linéaire simples.

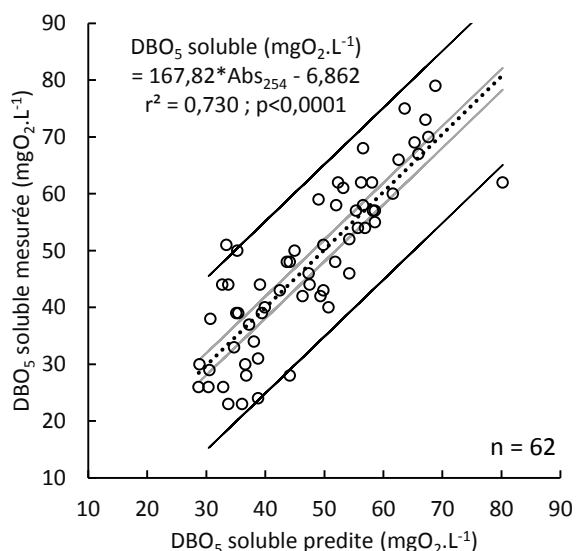


Figure 55: Corrélation entre la DBO₅ soluble prédite via les mesures d’Abs₂₅₄ et les valeurs de DBO₅ soluble observées dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre »

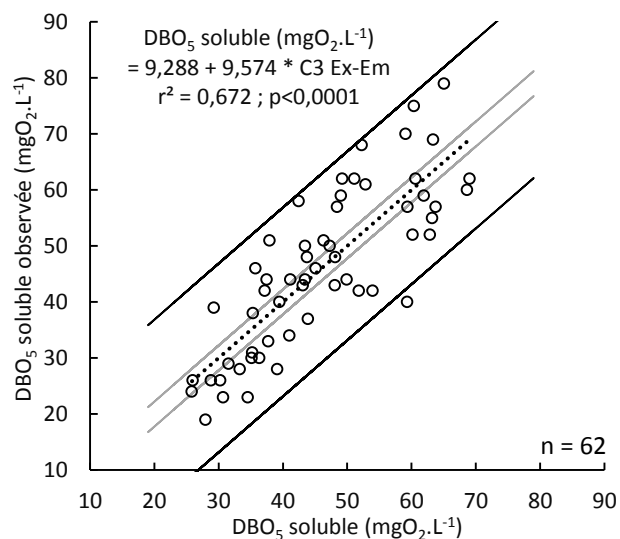


Figure 56: Corrélation entre la DBO₅ soluble prédite via l’intensité du pic de fluorescence C3 ($\lambda_{ex-em} = 275/304$ nm) et les valeurs de DBO₅ soluble observées dans les eaux brutes de la STEU « Seine Centre »

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.1.2. Amélioration de la prédiction de paramètres globaux dans les eaux brutes de la STEU Seine Centre par construction de régressions linéaires multiples

Des corrélations significatives ont été précédemment mises en lumière entre des paramètres dérivés de la fluorescence et des paramètres globaux permettant d'envisager une possible estimation des paramètres globaux solubles (DCOs, DBO₅ soluble) et de l'azote ammoniacal dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre*. Ces relations linéaires simples peuvent être améliorées par l'ajout d'autres indices de fluorescence via la formulation de régressions linéaires multiples. Ces relations seront utilisées pour construire à terme des modèles de prédiction numériques.

Cette partie contiendra uniquement les régressions linéaires multiples présentant les coefficients de corrélation les plus importants ($r^2 > 0,5$). Les ratios de scores de composantes PARAFAC et les indices de fluorescence (HIX, BIX) ont été ajoutés aux scores de composantes PARAFAC étudiées précédemment. Pour être retenu, un modèle de régression linéaire multiple doit présenter un coefficient de détermination et de détermination ajusté supérieur à celui du modèle de régression linéaire simple retenu précédemment. Cela signifie qu'une amélioration de la prédiction du modèle a été apportée. Les corrélations entre des paramètres dérivés de la fluorescence et la DCOs ou la concentration en NH₄⁺ dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*, n'ont pas été améliorées par l'utilisation de la régression linéaire multiple ; ces modèles ne seront donc pas présentés ici. Seul le modèle de prédiction de la concentration en DBO₅ soluble a bénéficié d'une augmentation de son potentiel de prédiction.

La DBO₅ soluble est reliée à l'intensité de fluorescence des composés fluorescents C3 de type tyrosine ($r^2 = 0,703$; $p < 0,001$) mais en ajoutant le ratio C1/C5 ($r^2 = 0,001$) et le BIX ($r^2 = 0,182$), l'estimation de la concentration en DBO₅ soluble a été améliorée ($r^2 = 0,863$; $r^2_{\text{ajusté}} = 0,857$; $p < 0,0001$) selon l'équation de prédiction suivante: DBO₅ soluble (mgO₂.L⁻¹) = 93,54 + 10,68 * C3 – 7,56 * C1 score/C5 score – 79,20 * BIX (Figure 57). Les deux paramètres ajoutés permettent d'améliorer la corrélation multiple alors qu'eux-mêmes ne sont pas corrélés avec la DBO₅ soluble (corrélation simple).

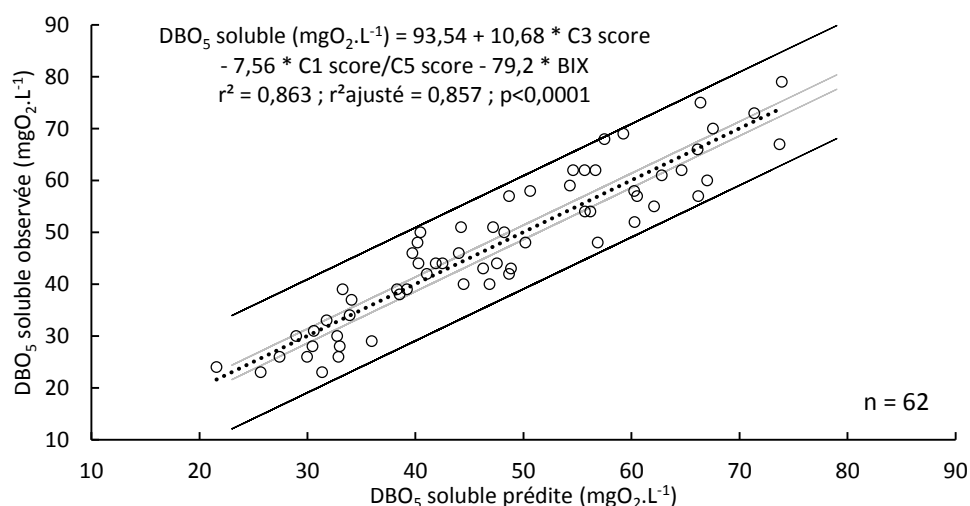


Figure 57 : Corrélation entre la DBO₅ soluble prédite par régression linéaire multiple (scores PARAFAC) et les valeurs de DBO₅ soluble observées dans les eaux brutes de la STEU de « Seine Centre »

L'application de PARAFAC n'est pas encore disponible à ce jour pour une utilisation *in situ* en outre, elle est difficilement transférable aux opérationnels. Cette relation de prédiction de la DBO₅ soluble a donc été testée (recalculée) avec les intensités des pics de fluorescence C3, C1 et C5 à la place des scores des composantes C1, C3 et C5. L'équation de prédiction suivante est obtenue :

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

DBO_5 soluble ($mgO_2 \cdot L^{-1}$) = $111,60 + 10,71 * C3$ Ex-Em - $8,21 * (C1$ Ex-Em/ $C5$ Ex-Em) - $94,36 * BIX$.
Pour un coefficient de détermination de 0,803 et de 0,792 sous sa forme ajusté (Figure 58).

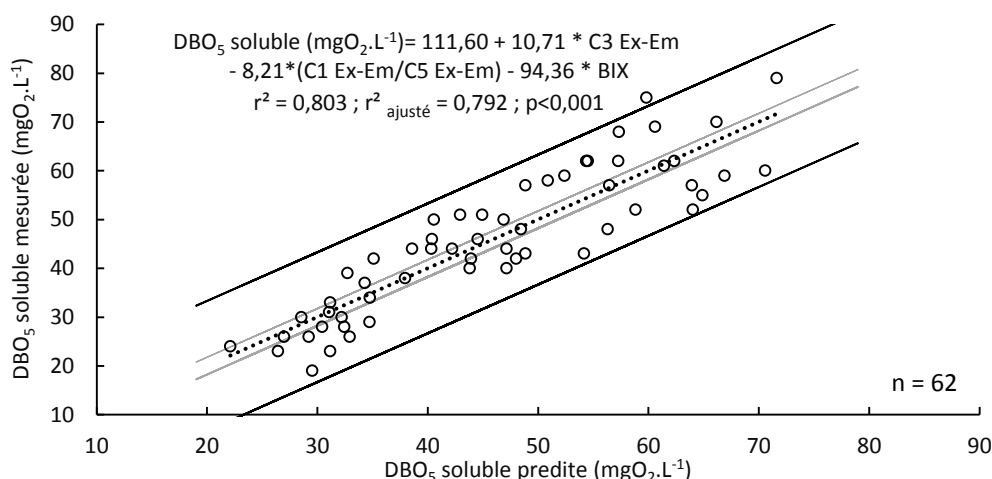


Figure 58 : Corrélation entre la DBO_5 soluble prédite par régression linéaire multiple (intensités de fluorescence) et les valeurs de DBO_5 soluble observées dans les eaux brute de la STEU de « Seine Centre »

Comme démontré ci-dessus, les corrélations multiples entre les composantes PARAFAC et les paramètres globaux tels que la concentration en DBO soluble peuvent être améliorées par l'ajout d'indices de fluorescence au modèles de régression linéaire simple précédemment développés. L'ajout de ratios de composantes tels que $C1/C5$ ou encore d'indices de fluorescence (BIX) permettent d'intégrer une approche qualitative de la MOD dans les modèles de prédiction développés. Ces modèles de prédiction de la DBO_5 soluble pourront être utilisés *in situ* ou dans le cadre de méthode de mesures en laboratoires afin de se substituer à la mesure traditionnelle de la DBO_5 soluble des eaux brutes de la STEU *Seine Centre*. Cela permettra d'obtenir une mesure quasi instantanée de ce paramètre au lieu des 5 jours requis avec la méthode traditionnelle. Toutefois, il est probable que les modèles de prédiction développées soient dépendantes de la STEU (type de réseau, type d'activités reliées au réseau d'assainissement, etc.).

Des modèles de prédiction de type régression linéaire simple des concentrations en ammonium ($C2$), DBO_5 soluble ($C3$) et DCO soluble ($C3$) reposant sur l'utilisation de score de composantes PARAFAC ont été développés pour les eaux brutes de la STEU « Seine Centre ». Les corrélations obtenues sont fortes et ouvrent la possibilité d'utiliser la spectrométrie de fluorescence 3D pour cette application.

Le modèle de prédiction de la DBO_5 soluble a encore été amélioré en utilisant la régression linéaire multiple (ajouts de $C1/C5$, BIX à $C3$).

*L'utilisation de PARAFAC pour une application opérationnelle *in situ* est pour le moment impossible. L'ensemble des modèles prédictifs développés ont donc été recalculés avec l'intensité des pics liés aux composantes à la place des scores. Les corrélations obtenues sont dans l'ensemble aussi bonnes qu'avec les scores des composantes PARAFAC. Ces modèles ont démontré avec succès leur potentiel de transfert vers les opérationnels pour une utilisation dans les eaux usées de la STEU « Seine Centre ». Toutefois, ces modèles prédictifs pourraient dépendre de la qualité de la MOD dans les eaux usées et par conséquent leur généralisation à d'autres STEU pourrait s'avérer délicat. Dans la partie suivante, nous allons tenter de généraliser ces modèles prédictifs aux eaux d'entrée d'autres STEU du SIAAP.*

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.2. Vers des modèles de prédictions de paramètres globaux par spectrométrie de fluorescence généralisables à des eaux brutes issues d’autres STEU de l’agglomération parisienne ?

Les modèles de prédiction de la concentration en NH_4^+ , ainsi que des DCO et DBO_5 solubles ont été identifiés dans le paragraphe précédent. Ces modèles peuvent tout à fait être transférés vers les opérationnels des STEU pour la mesure de ces paramètres dans les eaux usées d’entrée de la STEU de *Seine Centre*. Nous souhaiterions savoir si ces modèles de prédiction sont généralisables aux autres STEU du SIAAP dans l’agglomération parisienne.

Pour ce faire, pour chaque paramètre global (NH_4^+ , DCO et DBO_5 solubles), le meilleur modèle déterminé dans la partie précédente a été utilisé pour la prédiction dans les 62 échantillons de la STEU *Seine Centre* en ajoutant les échantillons d’eaux usées d’entrée des STEU: *Marne Aval*, *Seine Morée*, *Seine Amont*, *Seine Aval* et *Seine Grésillons* (n = 21 échantillons). Les moyennes, écarts types, minimums et maximums des paramètres globaux mesurés pour les six STEU sont regroupés dans l’annexe 1. Ainsi, les mêmes variables explicatives ont été gardées pour les différentes modèles prédictifs mais, afin d’optimiser la qualité de la prédiction, les paramètres des modèles ont été recalculés pour tenir compte des nouveaux échantillons provenant des autres STEU du SIAAP.

Un modèle de prédiction de la concentration en NH_4^+ a été réalisé avec l’intensité de fluorescence mesurée pour le pic C2 pour différentes eaux brutes de STEU. Celui-ci est présenté Figure 59. Cette expérimentation a été réalisée uniquement pour les STEU *Seine Centre*, *Seine Aval*, *Seine Grésillon* et *Seine Morée*. Les mesures de la concentration en NH_4^+ n’ayant pas été réalisées pour les échantillons prélevés dans les STEU *Marne Aval* et *Seine Amont*. L’équation de prédiction suivante a été obtenue : $[\text{NH}_4^+] \text{ (mgN.L}^{-1}\text{)} = - 3,27 + 10,56 * \text{C2 Ex-Em}$, avec un $r^2 = 0,711$ ($p < 0,001$).

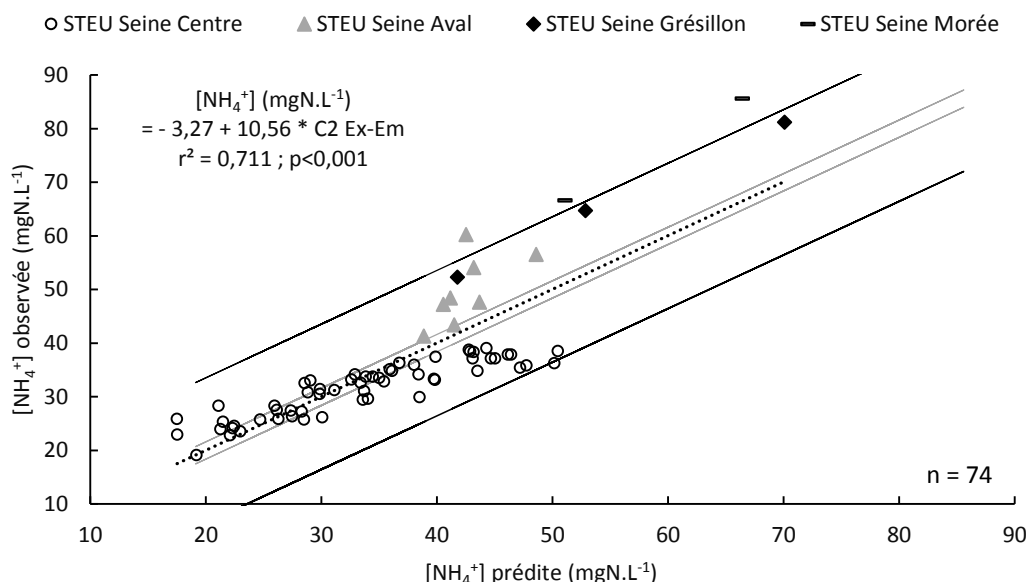


Figure 59 : Corrélation entre la $[\text{NH}_4^+]$ prédite via la mesure d’intensités de fluorescence du pic C2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 295/404 \text{ nm}$) et la $[\text{NH}_4^+]$ observée dans les eaux brutes de quatre STEU parisiennes

Malgré une corrélation qui est forte ($r^2 = 0,711$; $p < 0,001$), nous pouvons constater qu’il semble y avoir une différence de comportement assez nette entre les échantillons de la STEU *Seine Centre* et ceux provenant d’autres STEU. Ces différences pourraient être dues à des temps de séjour variables dans le réseau d’assainissement. Quoi qu’il en soit, il apparaît que dans le cas de la prédiction de la $[\text{NH}_4^+]$ le modèle prédictif n’est pas aisément généralisable aux autres STEU du SIAAP et qu’il est sans doute nécessaire de développer un modèle prédictif pour chaque STEU.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

La DCOs peut être prédite en utilisant l’intensité de fluorescence du pic C3 (type tyrosine) dans les eaux brutes de six STEU du SIAAP. L’équation de prédiction suivante (Figure 60) est obtenue : $DCOs (mgO_2.L^{-1}) = 24,77 + 21,47 * C3 \text{ Ex-Em}$, avec un $r^2 = 0,785$ ($p < 0,001$).

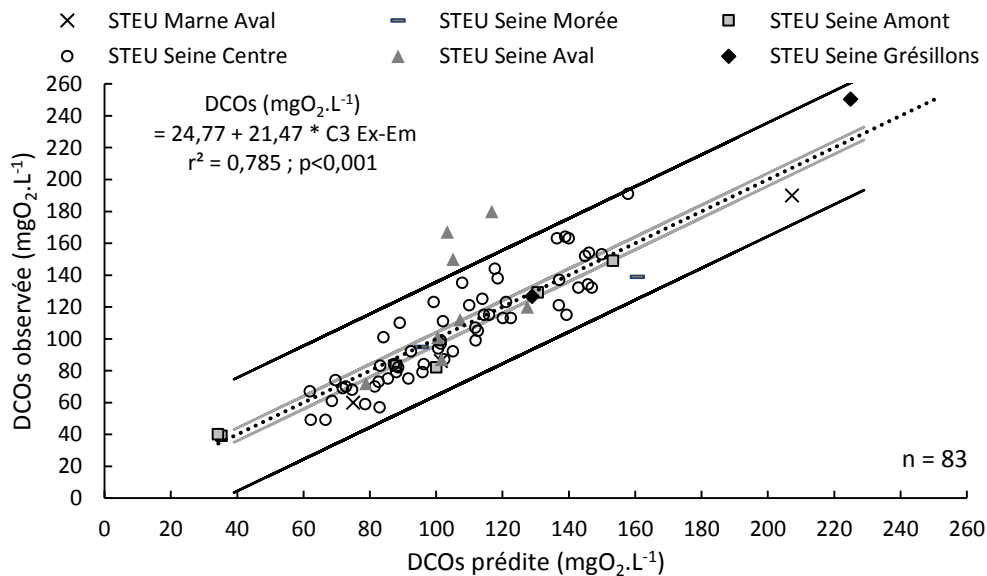


Figure 60 : Corrélation entre la DCOs prédite via l’intensité de fluorescence du pic C3 ($\lambda_{ex-em} = 275/378 \text{ nm}$) et les valeurs de DCOs observées dans les eaux brutes de six STEU Parisiennes

La DBO₅ soluble peut également être prédite dans les eaux brutes de STEU pour les six STEU parisiennes, en utilisant une approche similaire. En utilisant les pics C3 ($\lambda_{ex-em} = 275/304 \text{ nm}$), C1 ($\lambda_{ex-em} = 275/378 \text{ nm}$) et C5 ($\lambda_{ex-em} = 360/434 \text{ nm}$) avec la mesure de l’indice BIX. L’équation de prédiction suivante (Figure 61) est ainsi obtenue : $DBO_5 \text{ soluble } (mgO_2.L^{-1}) = 63,96 + 11,04 * C3 \text{ Ex-Em} - 5,73 * C1 \text{ Ex-Em}/C5 \text{ Ex-Em} - 48,99 * BIX$ ($r^2 = 0,846$; $r^2_{ajusté} = 0,839$; $p < 0,001$).

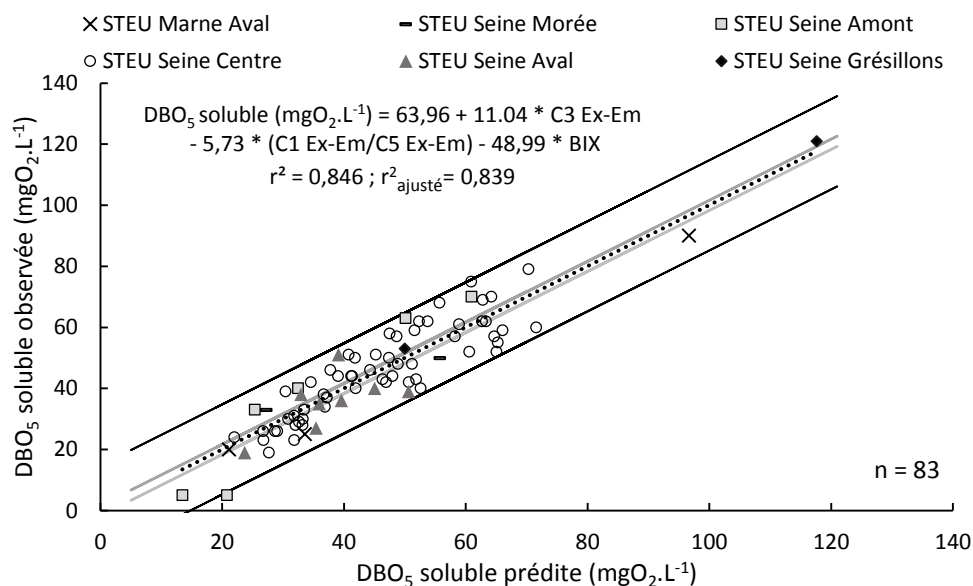


Figure 61 : Corrélation entre la DBO₅ soluble prédite par régression linéaire multiple (via intensité de fluorescence) et les valeurs de DBO₅ soluble observées dans les eaux usées issues d’entrées de six STEU Parisiennes

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Les meilleurs modèles prédictifs développés pour la prédiction de la concentration en ammonium, la DBO₅ soluble ainsi que la DCO soluble dans les eaux usées de la STEU Seine-Centre ont été utilisés pour des échantillons provenant d'autres STEU de l'agglomération parisienne. Il s'avère que dans le cas de l'ammonium, une divergence semble apparaître entre les échantillons de la STEU Seine-Centre et ceux de la STEU Seine-Aval. Ce problème semble également se poser dans le cas de la DCO soluble. Dans le cas de la DBO₅ soluble, le modèle prédictif développé semble tout à fait adapté aux différentes STEU du SIAAP échantillonnées dans le cadre de ce travail.

Ainsi, comme démontré ci-dessus, chacun des modèles développés a été appliqué avec succès pour la prédiction des concentrations en ammonium, DCO soluble et DBO₅ soluble dans les eaux usées issues d'entrées de six STEU Parisiennes. L'utilisation de l'algorithme de décomposition PARAFAC a ainsi permis de redéfinir de façon précise la localisation des maximum d'excitation-émission d'intensités de fluorescence nécessaires à la construction de modèles de prédiction fiables. Ces modèles permettent ainsi de définir des lignes directrices pour la future mise en place de suivi en ligne in-situ de la DCO soluble et DBO₅ soluble dans les eaux usées en entrée de STEU. L'obtention rapide de ces informations permettra aux décisionnaires de contrôler plus finement les conditions d'exploitation des STEU en réalisant des économies d'énergies et de réactifs.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

3. Conclusion

L'objectif ici était de construire de modèles de prédiction de la qualité des eaux brutes basés sur les relations potentielles entre des paramètres dérivés de la spectrométrie de fluorescences et des paramètres de suivi de qualité des eaux traditionnellement utilisés (DBO₅ soluble, DCO soluble, [NH₄⁺]).

Des modèles de prédiction de type régression linéaire simple reposant sur l'utilisation de scores de composantes PARAFAC ont été développés pour les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*. La composante C2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 295/404$ nm) permet de prédire la concentration en ammonium observée dans les eaux usées d'entrée de STEU. Les corrélations les plus importantes ont été trouvées entre les composés de type protéine tyrosine C3 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 275/375$ nm) et les DBO₅ et DCO solubles. Le pic C3 peut donc servir d'indicateur du potentiel de dégradation de la MOD dans les eaux usées d'entrée de STEU mais également se substituer aux méthodes classiques de mesure de la DCO soluble (bientôt interdite dans l'Union européenne) et DBO₅ soluble (mesure qui prend 5 jours). On notera également que les composés de type protéique C3 présentent aussi les plus forts abattements lors des tests de biodégradabilité réalisés dans la partie A-II, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans ce chapitre.

Le modèle de prédiction de la DBO₅ soluble a encore été amélioré en utilisant la régression linéaire multiple. Ce modèle fait intervenir la fluorescence des fluorophores de type tyrosine (C3), le ratio de l'intensité de fluorescence des composés de type Tryptophane (C1 $\lambda_{\text{ex-em}} = 275/378$ nm) sur l'intensité de fluorescence des composés de type substances humiques (C5 $\lambda_{\text{ex-em}} = 360/434$ nm), ainsi que l'indice biologique (BIX).

L'utilisation de PARAFAC pour une application opérationnelle *in situ* est pour le moment impossible, une approche peak-picking basée sur l'emplacement des maximums de fluorescence des composantes PARAFAC a donc été développée. L'ensemble des modèles prédictifs développés ont donc été recalculés avec l'intensité des pics liés aux composantes à la place des scores. Les corrélations obtenues sont dans l'ensemble aussi bonnes qu'avec les scores des composantes PARAFAC. Ces modèles ont démontré avec succès leur potentiel de transfert vers les opérationnels pour une utilisation dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre*.

Ces modèles prédictifs ont été utilisés pour des échantillons provenant d'autres STEU de l'agglomération parisienne. Il s'avère que dans le cas de l'ammonium, une divergence semble apparaître entre les échantillons de la STEU *Seine Centre* et ceux de la STEU *Seine Aval*. Ce problème semble également se poser dans le cas de la DCO soluble. Dans le cas de la DBO₅ soluble, le modèle prédictif développé semble tout à fait adapté aux différentes STEU du SIAAP échantillonnées dans le cadre de ce travail. Cependant, la période d'échantillonnage couverte par cette étude ne comprend que deux semaines au printemps ainsi que deux mois en été et ne couvre aucun évènement par temps de pluie. Des échantillons de ce type d'évènement devraient être intégrés pour une meilleure précision et représentativité des modèles de prédictions développés. Enfin, la transposition de ces modèles à d'autres STEU doit être prise avec précautions, la MOD des eaux usées en entrée de STEU peut être changeante et comporter des spécificités propres aux habitudes des populations locales ainsi qu'aux climats locaux.

Les modèles prédictifs développés dans le cadre de ce travail vont pouvoir être utilisés au SIAAP dans un premier temps avec des échantillons ponctuels mais à terme, cette méthode aisément automatisable pourrait être utilisée *in situ*. Cela fera l'objet d'un travail mené en 2018.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Chapitre IV : Caractérisation de l'évolution de la MOD au long des filières épuratoires de STEU par spectrométrie de fluorescence 3D

Le contexte réglementaire du domaine du traitement des eaux résiduaires urbaines a largement évolué ces deux dernières décennies en présentant un accroissement significatif des exigences sur la qualité des eaux rendues au milieu récepteur. La restauration du bon état physico-chimique des masses d'eaux superficielles nécessite une limitation des apports en micropolluants et nutriments (C/N/P) dans le milieu naturel.

Cette limitation des apports au milieu récepteur passe notamment par une gestion efficace des eaux résiduaires urbaines. Dans ce cadre, les principales agglomérations françaises ont conduit une politique de construction et de modernisation des ouvrages d'assainissement. Des technologies performantes pour le traitement biologique des eaux résiduaires et des sous-produits ont été intégrées dans les usines d'épuration des principales agglomérations françaises: biofiltres, bioréacteurs à membranes, traitement biologique des jus, etc.

L'objectif de ce chapitre est de mettre en évidence le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour suivre l'évolution de la MOD au long de la filière épuratoire. Pour ce faire 5 campagnes de prélèvement ont été réalisées pour les STEU *Seine Centre* et *Seine Grésillon*. Des échantillons ont été prélevés à l'amont et à l'aval des différentes étapes de traitement des eaux usées afin de dresser une cartographie de la fluorescence observée pour celles-ci. Il sera ainsi possible de mettre en évidence le potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour suivre l'abattement des différents fluorophores associés aux pics C1 à C6, identifiés dans la partie A-II pour les différentes étapes du traitement. Cette approche permettra également de suivre l'évolution de la qualité de la MOD au cours du traitement pour ces deux STEU du SIAAP.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

1. Matériel et méthodes

1.1. Descriptifs des sites de prélèvements

Deux stations d’épuration des eaux usées parisiennes ont fait l’objet de cette étude : la STEU *Seine Centre* et la STEU *Seine Grésillon*. Toutes deux sont gérées par le SIAAP.

La STEU *Seine Centre* reçoit $240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ d’eaux usées. Elle comporte une étape de prétraitement (dégrillage, dessablage et déshuilage). Une unité de décantation lamellaire (Densadeg®) avec ajout de coagulants (Chlorure ferrique) de floculant (polymère anionique). L’unité de traitement biologique comporte trois étages. Le premier est conçu pour l’élimination du carbone en condition d’aération (filtres de type Biofor® avec de la biolite comme médium). Le second étage réalise une nitrification totale en condition aérée (filtres de type Biostyr® avec un médium biostyrène). Le troisième étage consiste en une dénitrification en condition anoxique (filtres de type Biofor®). Cette configuration de biofiltres en trois étages (dénitrification aval) est la plus efficace pour traiter les nutriments comme l’a démontré Rocher et al., (2012). Une fois le traitement achevé, les effluents sont rejetés dans la rivière de la Seine. La Figure 62 présente la filière de traitement de la STEU *Seine Centre* ainsi que les points d’échantillonnage.

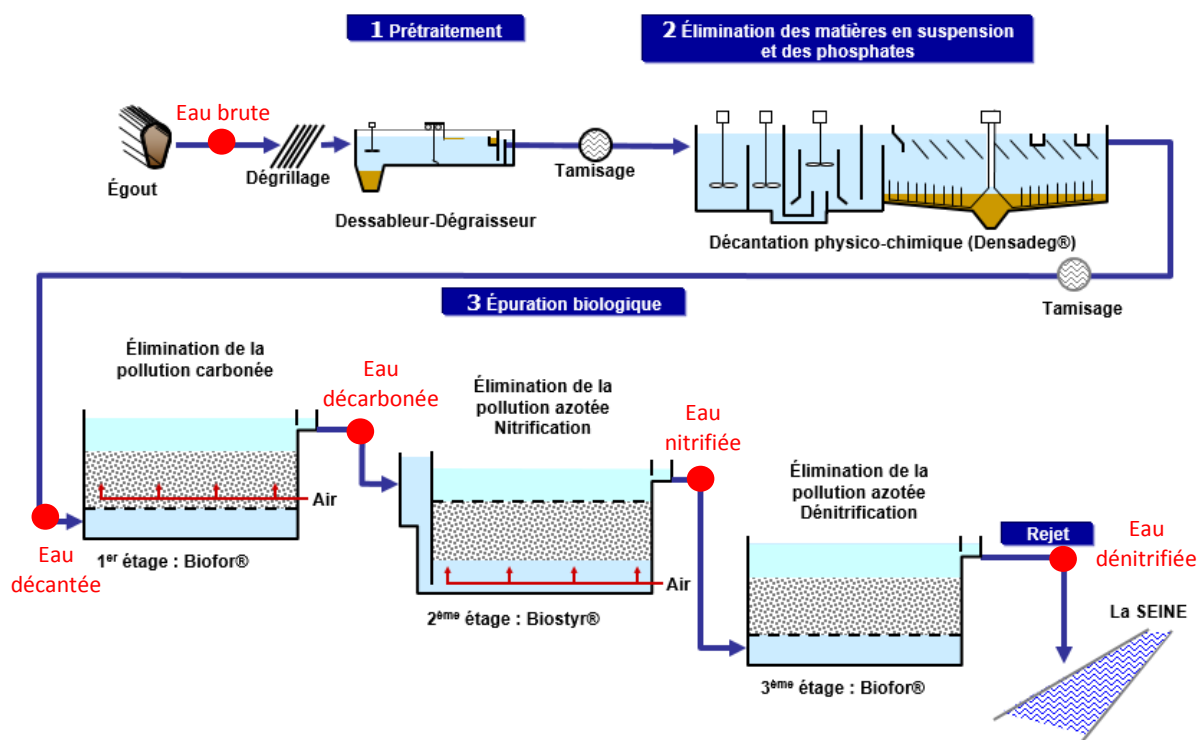


Figure 62 : Schéma de la filière de traitement de Seine Centre avec localisation des points d’échantillonnages (ronds rouge)

La STEU *Seine Grésillons* reçoit $300\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ d’eaux usées. Une étape de dégrillage puis de dessablage/déshuilage est réalisée. Suite à cette étape de prétraitement, les effluents sont envoyés vers une étape de décantation physico-chimique (Delreb®) pour l’abattement des matières en suspension et du phosphore. Ce traitement est favorisé par l’injection de chlorure ferrique et de polymère. Le traitement physico-chimique est suivi d’un traitement secondaire par biofiltration. Cette étape est composée de 2 files de 3 étages de biofiltration, l’une de type Biolest® et l’autre de type Biostyr®. La répartition des débits est de l’ordre de 30 % sur la file Biolest® 70 % sur la file Biostyr®.

Sur le premier étage biologique, la pollution carbonée est traitée lors d’une étape de prédénitrification (8 biofiltres Biolest® et 12 biofiltres Biostyr®). Cette étape est réalisée grâce à une recirculation des nitrates produits lors de l’étape de nitrification. Le second étage se réalise

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

en condition aérée et permet la nitrification de l'effluent (14 biofiltres Biolest® et 18 biofiltres Biostyr®). Le dernier étage traite l'effluent par dénitrification (6 biofiltres Biolest® et 6 biofiltres Biostyr®). L'injection de méthanol permet d'affiner la dénitrification débutée sur le premier étage biologique. Enfin, les eaux épurées peuvent subir un traitement tertiaire par décantation (4 décanteurs de type Delreb®) afin d'affiner le traitement des matières en suspension et du phosphore avant rejet en Seine. La Figure 63 présente la filière de traitement de la STEU *Seine Grésillons*.

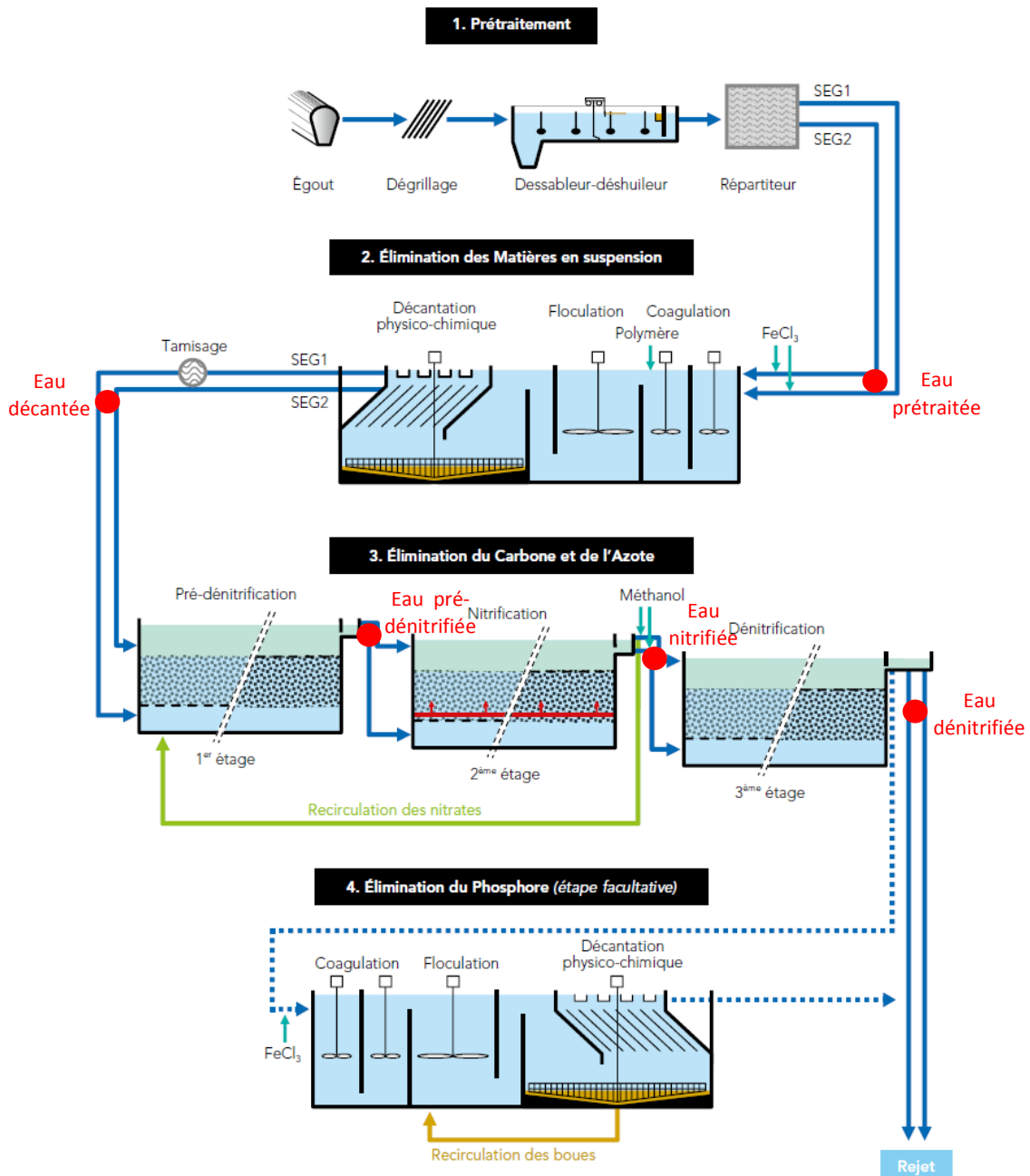


Figure 63 : Schéma de la filière de traitement de la STEU « Seine Grésillons » avec localisation des points d'échantillonnages (ronds rouges)

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

1.2. Prélèvements

Sur une période de 5 semaines entre janvier et février 2015, les influents et effluents des différentes étapes de traitement de deux STEU du Syndicat Interdépartemental pour l’Assainissement de l’Agglomération Parisienne (SIAAP) ont été échantillonnés ($n = 30$). Quinze échantillons ont été prélevés pour chaque STEU : *Seine Centre* ($240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et *Seine Grésillons* ($300\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$).

Les Figures 62 et 63 présentent les filières de traitement des eaux usées pour chaque station ainsi que la localisation des différents points de prélèvements. Les échantillons sont des moyens 24 heures réalisés une fois par semaine (mercredi/jeudi) pour les STEU *Seine Centre* et *Seine Grésillons*. Les prélèvements sont réalisés dans des bouteilles de 2L en polyéthylène, préalablement lavées au détergent. Des blancs ont été réalisés pour vérifier l’absence de contaminations. Ceux-ci sont transmis à la DIE de Seine Centre (SIAAP, Colombes) pour l’analyse des paramètres globaux. Un échantillonnage parallèle est aussi réalisé avec un autre flaconnage de 250 mL en polyéthylène à destination du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) à l’Université Paris-Est-Créteil (UPEC) afin de procéder à leur caractérisation en spectroscopie UV-visible et de fluorescence 3D.

1.3. Paramètres globaux

Les paramètres globaux suivants ont été analysés selon les normes décrites dans la partie A-II.1.1.2.1 : MES, COT, COD, DBO₅ totale, DCO soluble et totale.

1.4. Mesures optiques

Les mesures de spectroscopies UV-visibles et spectrométrie de fluorescence 3D ont été réalisées avec un mode opératoire identique à la partie A-II.1.1.2.2.

Les données de fluorescence subissent un prétraitement identique à celui décrit partie A-II.1.1.2.2. Etant donné le nombre d’échantillons relativement faible, nous n’avons pas développé un modèle PARAFAC spécifique pour cette partie. Nous avons utilisé les intensités de fluorescence mesurées pour les pics C1 à C6, dérivés des composantes du même nom et présentées à la partie A-II.2.1.1.3. Les données de fluorescence sont donc traitées selon une approche peak-picking. On notera que les intensités de fluorescences observées pour ces longueurs d’ondes sont extraites des spectres fluorescence 3D obtenus après prétraitement des spectres (soustraction blanc et normalisation à l’aire du pic du Raman de l’eau).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2. Résultats et discussions

2.1. Suivi de la MOD le long de la filière épuratoire de la STEU Seine Centre

2.1.1. Paramètres physico-chimiques de la filière épuratoire de la STEU Seine Centre

Le Tableau 14 regroupe les paramètres liés à la MO mesurés dans les eaux de la STEU Seine Centre.

Tableau 14 : Paramètres globaux liés à la MOD pour chaque étape de traitement de la STEU « Seine Centre »

Date de prélèvement	Non d'échantillon	Type d'échantillon	MES	COT	COD	COD/COT	DCO		DCO soluble/DCO totale	DBO ₅ Totale	DCO /DBO ₅
							Totale	Soluble			
							mg.L ⁻¹ (±20%)	mg C.L ⁻¹ (±15%)	%	mg O ₂ .L ⁻¹ (±25%)	
14/01/2015	Eau brute	Moyen 24H	221	127	20	15,7	434	124	28,6	186	2,3
	Eau décantée		41	32	27	84,4	178	132	74,2	74	2,4
	Eau décarbonée		6	10,7	9,7	90,7	48	28	58,3	11	4,4
	Eau nitrifiée		6	6,9	6,6	95,7	22	18	81,8	3	7,3
	Eau dénitrifiée		6	6,9	6,9	100	25	22	88	4,6	5,4
21/01/2015	Eau brute		230	161	34	21,1	493	121	24,5	207	2,4
	Eau décantée		38	44	27	61,4	174	122	70,1	68	2,6
	Eau décarbonée		9	12,3	10,6	86,2	31	25	80,6	7	4,4
	Eau nitrifiée		9	7,9	7,2	91,1	20	17	85	2,4	8,3
	Eau dénitrifiée		9	8,1	7,8	96,3	23	21	91,3	4,1	5,6
28/01/2015	Eau brute		284	174	35	20,1	382	121	31,7	203	1,9
	Eau décantée		48	40	29	72,5	194	116	59,8	58	3,3
	Eau décarbonée		9	10,3	9,5	92,2	59	74	125,4	8	7,4
	Eau nitrifiée		3	7,4	7,1	95,9	21	18	85,7	3,3	6,4
	Eau dénitrifiée		5	7,7	9,3	120,8	23	20	87	3,4	6,8
04/02/2015	Eau brute		201	130	71	54,6	433	120	27,7	187	2,3
	Eau décantée		36	43	36	83,7	162	102	63	70	2,3
	Eau décarbonée		9	10,1	9,3	92,1	39	26	66,7	9	4,3
	Eau nitrifiée		3	7,2	6,9	95,8	23	20	87	2,8	8,2
	Eau dénitrifiée		2	7,3	7,2	98,6	22	22	100	3,7	5,9
11/02/2015	Eau brute	243	136	62	45,6	591	158	26,7	246	2,4	
	Eau décantée	41	36	29	80,6	203	138	68	82	2,5	
	Eau décarbonée	6	9,3	8,8	94,6	75	53	70,7	6	12,5	
	Eau nitrifiée	6	7,2	7	97,2	23	21	91,3	2	11,5	
	Eau dénitrifiée	3	7,8	7,6	97,4	23	22	95,7	2,6	8,8	

➤ MES

Les MES présentent des valeurs moyennes de 236 ± 52 mg.L⁻¹ dans les eaux brutes. Après décantation, celles-ci sont abattues d'un facteur 6 pour atteindre une valeur de 41 ± 8 mg.L⁻¹. Grâce au processus de biofiltration du traitement biologique, la teneur moyenne en MES est réduite de 87 % pour atteindre une valeur moyenne de 5 ± 1 mg.L⁻¹.

➤ COT

Le COT des eaux brutes est en moyenne de 146 ± 22 mgC.L⁻¹ et décroît de 73 % pour atteindre une valeur moyenne de 39 ± 6 mgC.L⁻¹ en sortie de décantation. Cela illustre un important abattement de la teneur en carbone après l'étape de décantation. La valeur moyenne de COT diminue de 73 % en sortie du premier étage de traitement biologique (COT moyen eau décarbonée $10,5 \pm 1,6$ mgC.L⁻¹) et enfin diminue de 33 % (COT moyen eau dénitrifiée $7,0 \pm 1,0$ mgC.L⁻¹) en sortie de traitement biologique. En entrée de station, le COT est présent à hauteur de 70 % sous forme particulaire alors qu'il est présent à 75 % sous forme soluble après la

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

décantation. Cette tendance se maintient au long du traitement biologique où celui-ci est à 90 % sous forme soluble.

➤ COD

Pour les eaux brutes, les concentrations en COD semblent présenter une importante variation selon les campagnes. Pour les campagnes des 14/01/15, 21/02/15 et 28/01/15, celles-ci sont comprises entre 20 et 35 mgC.L⁻¹ tandis que pour les campagnes du 04/02/15 et du 12/02/15, les COD mesurés sont de 71 mgC.L⁻¹ et 62 mgC.L⁻¹ (COD moyen 44,4 ± 4,5 mgC.L⁻¹). Une telle variabilité n'est pas observée pour les valeurs des DCOs pour cette étape. Après décantation, les valeurs du COD décroissent de 33% et sont comprises entre 27 et 36 mgC.L⁻¹ (COD moyen 29,6 ± 4,4 mgC.L⁻¹). Elles atteignent ensuite une moyenne de 9,6 ± 1,4 mgC.L⁻¹ après une décroissance de 67 % en sortie du premier étage du traitement biologique. Enfin une décroissance de 24 % est observée en sortie de nitrification (COD moyen 7,3 ± 1,0 mgC.L⁻¹). Le COD se stabilise ensuite en sortie de dénitrification (COD moyen 7,7 ± 1,1 mgC.L⁻¹).

➤ DCO

Les valeurs de DCO totale sont en moyenne de 470 ± 117 mgO₂.L⁻¹ dans les eaux brutes en entrée de station. Après décantation, la DCO diminue d'environ 62 % et présente une valeur moyenne 180 ± 45 mgO₂.L⁻¹. Lors du traitement biologique, un abattement d'un facteur 3 est observé avec des valeurs de DCO totale comprises entre 31 et 75 mgO₂.L⁻¹ (DCO moyenne 50,4 ± 12,6 mgO₂.L⁻¹) pour les eaux décarbonées. Les effluents de cette étape présentent la variabilité la plus importante des valeurs de DCO en sortie d'ouvrage. En sortie de nitrification et de dénitrification, les eaux présentent respectivement des valeurs moyennes de DCO totale de 21,8 ± 5,4 mgO₂.L⁻¹ et 23,2 ± 5,8 mgO₂.L⁻¹. La DCO soluble représente environ 25 % de la DCO totale au sein des eaux brutes. Après la décantation, la DCO soluble représente 67 % de la DCO totale. Cette proportion augmente au long de la filière de traitement pour atteindre 85 % à 100% en sortie de traitement biologique selon les campagnes.

➤ DBO₅

La DBO₅ totale en entrée de station est en moyenne de 205 ± 61 mgO₂.L⁻¹ pour ensuite décroître d'un facteur 3 avec une valeur moyenne de 71 ± 21 mgO₂.L⁻¹ pour l'eau décantée. Par la suite, la DBO₅ totale présente des valeurs faibles tout au long du traitement biologique (2 à 11 mgO₂.L⁻¹) ce qui correspond à une élimination importante de la pollution carbonée.

➤ DCO/DBO₅

Le rapport DCO/DBO₅ est de 2,4 en moyenne pour les eaux du traitement primaire, témoignant de la présence d'une matière organique biodégradable. Par la suite, les effluents du traitement biologique deviennent difficilement biodégradables pour atteindre une valeur moyenne de 6,6 dans les eaux décarbonées ; 8,34 en sortie de nitrification et enfin 6,5 dans les eaux dénitrifiées.

2.1.2. Analyse par spectroscopie UV-Vis de la MOD le long de la filière de traitement de la STEU Seine Centre

Les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* ont une Abs₂₅₄ nm comprise entre 0,29 et 0,43 cm⁻¹ (Figure 64) et une moyenne de 0,37 ± 0,03 cm⁻¹. Une diminution de 13 % de l'Abs₂₅₄ est observée en sortie de décantation pour atteindre une moyenne de 0,32 ± 0,03 cm⁻¹. Une baisse de 53 % de l'Abs₂₅₄ est mesurée en sortie du premier étage de traitement biologique pour atteindre une moyenne de 0,15 ± 0,01 cm⁻¹. Enfin des valeurs d'absorbance moyennes de même ordre sont mesurées en sortie de nitrification (0,14 ± 0,01 cm⁻¹) et dénitrification (0,14 ± 0,01 cm⁻¹).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

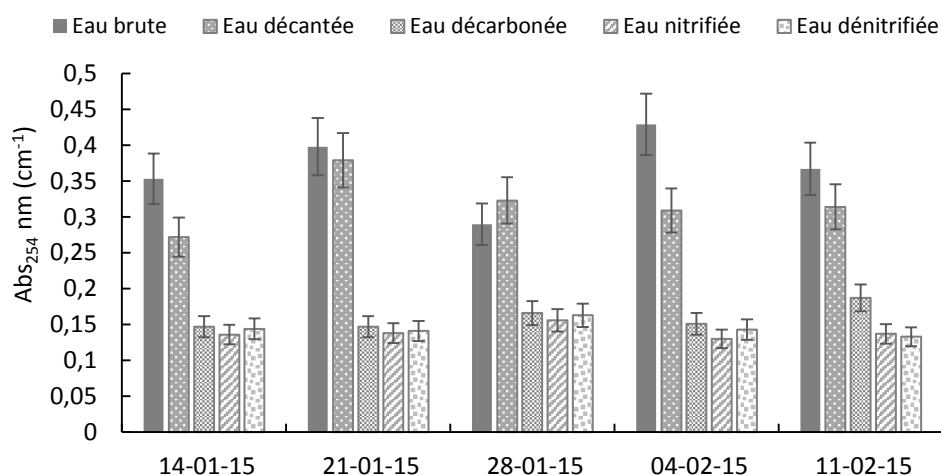


Figure 64 : Évolution de l’Abs₂₅₄ avec écarts types au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Centre », pour les 5 campagnes de prélèvements

Dans les eaux brutes, hormis le 14/01/15, le SUVA₂₅₄ présente une large gamme de valeurs comprises entre 0,59 et 1,18 L.mgC⁻¹.m⁻¹ (Figure 65). La valeur de SUVA₂₅₄ mesurée le 14/01/15 dans les eaux brutes est très élevée et supérieure à celles mesurées au long du traitement ce jour-là. Une erreur de mesure du COD pourrait en être la cause. La valeur moyenne de SUVA₂₅₄ dans les eaux brutes de 0,64 ± 0,10 L.mgC⁻¹.m⁻¹ (en excluant la valeur du 14/01/15).

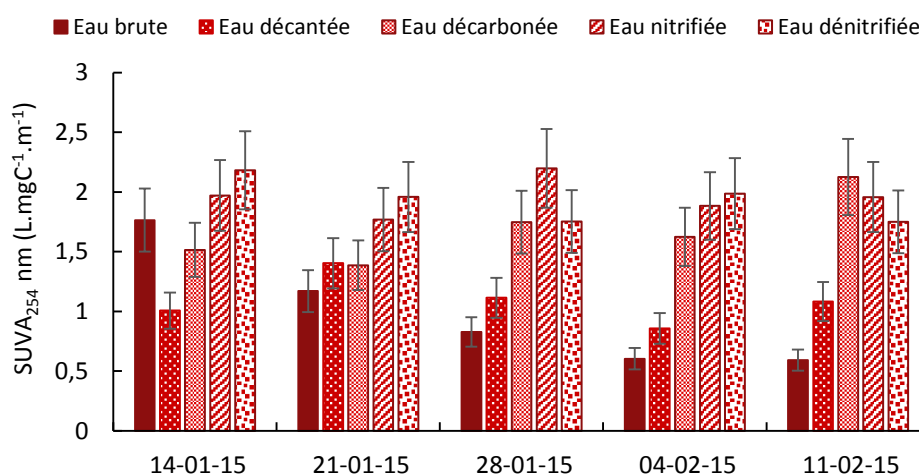


Figure 65 : SUVA₂₅₄ avec écart types au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Centre » pour les 5 campagnes de prélèvements

En sortie de décantation, une augmentation moyenne de 72 % du SUVA₂₅₄ est observée pour atteindre une moyenne de 1,10 ± 0,16 L.mgC⁻¹.m⁻¹. Une seconde augmentation du SUVA₂₅₄ (53 %) est mesurée en sortie du premier étage de traitement biologique pour atteindre une valeur moyenne de 1,68 ± 0,25 L.mgC⁻¹.m⁻¹. De plus faibles variations sont observées en sorties de nitrification (+ 16 %) et dénitrification (- 2 %) pour des valeurs moyennes respectives de 1,96 ± 0,29 L.mgC⁻¹.m⁻¹ et 1,92 ± 0,28 L.mgC⁻¹.m⁻¹.

Ainsi les variations d’absorbance et de SUVA₂₅₄ suivent l’abattement de la MO biodégradable au long de la filière de traitement. Les valeurs de SUVA₂₅₄ sont plus élevées dans l’effluent final qu’en entrée de STEU indiquant que les composés les moins aromatiques ont été logiquement préférentiellement éliminés lors du traitement biologique. Park et al., (2010) ont reporté des variations similaires de SUVA₂₅₄ entre l’influent et l’effluent d’une STEU Coréenne localisée à Chungju (75 000 m³.j⁻¹).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.1.3. Analyse par spectrométrie de fluorescence 3D de la MOD le long de la filière de traitement de la STEU *Seine Centre*

2.1.3.1. Spectres de fluorescence 3D des étapes de traitement de la filière épuratoire de *Seine Centre*

Quelques spectres « types » de fluorescence 3D des eaux en sorties de traitement de la STEU *Seine Centre* sont rassemblés dans la Figure 66. Ceux-ci sont en unité Raman (R.U) et présentent l’emplacement des pics (C1 à C6) dérivés des composantes PARAFAC déterminées pour les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (cf A-II.2.1.1.3). Afin d’améliorer la lisibilité des spectres, ceux-ci sont présentés avec des échelles différentes.

Le spectre de fluorescence de l’eau brute de la STEU *Seine Centre* semble présenter une signature de fluorescence dominée par les composés de type protéique (C1, C4, C3). Celui-ci présente également des intensités de fluorescences plus faibles pour les composés de type substances humiques (C2, C6, C5). Cette répartition est aussi observée pour le spectre des eaux décantées. Pour les eaux décarbonées, la fluorescence baisse globalement avec une représentation à peu près équivalente des composés de types substances humiques et protéique. Pour les eaux nitrifiées et dénitrifiées, les spectres sont dominés par les composés fluorescents de type substances humiques (C2, C6, C5) suite à l’élimination des composés fluorescents de type protéique (C1, C4, C3).

Au-delà de l’évolution de la cartographie spectrale, l’influence des étapes de traitements sur les fluorophores de la matière organique peut également être observée via la variation des intensités de fluorescence pour les pics C1 à C6 qui fait l’objet du paragraphe suivant.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

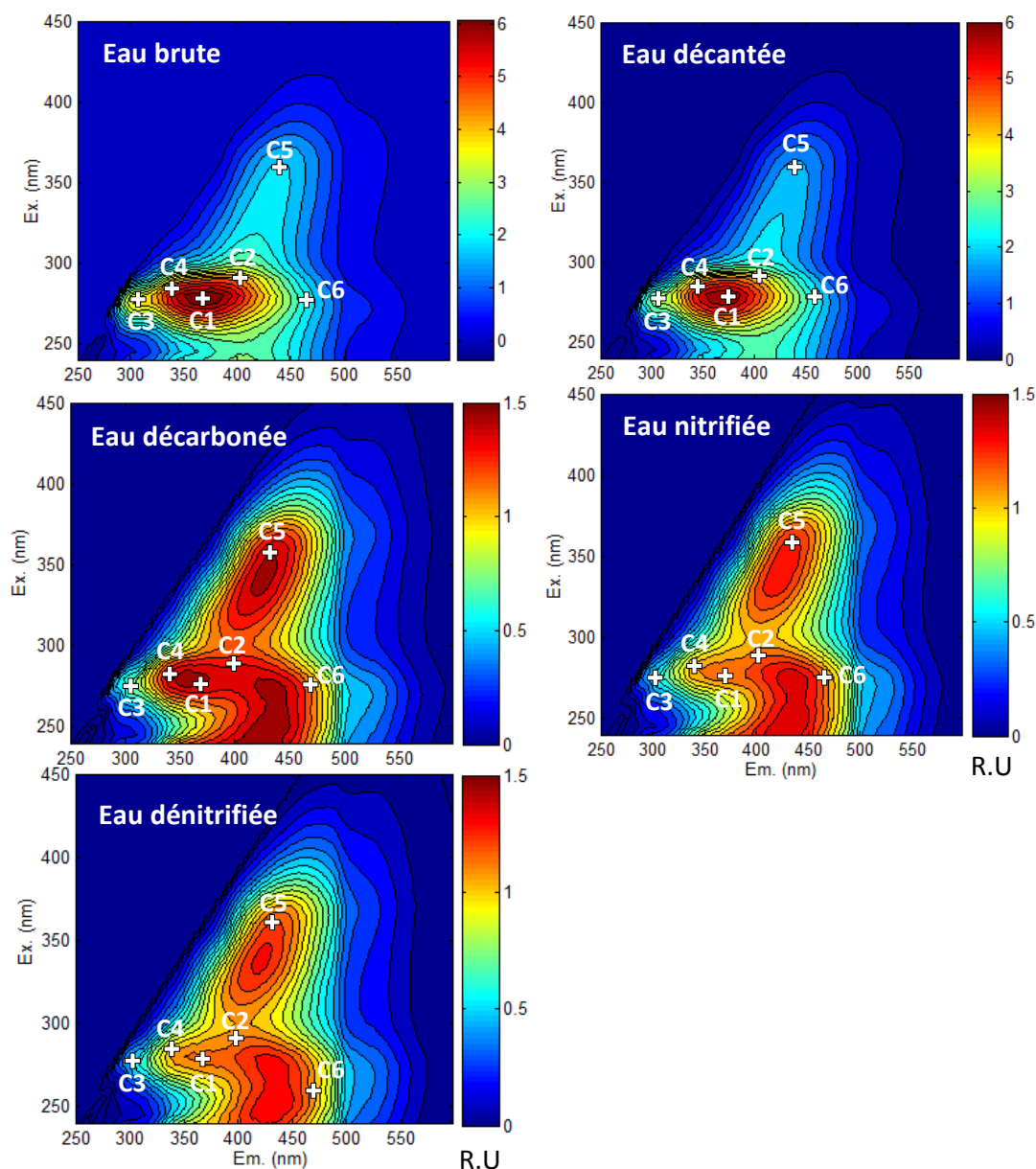


Figure 66 : Spectres de fluorescence des eaux issues des différentes étapes de traitement de la filière épuratoire de la STEU « Seine Centre » (R.U) avec emplacements des pics C1 à C6

2.1.3.2. Suivi de la MOD fluorescente le long de la filière épuratoire de la STEU *Seine Centre*

Les 5 campagnes ayant été effectuées par temps sec et présentant des variations inter campagnes inférieures à 10 %, seule la variation du signal de fluorescence moyen le long de la filière épuratoire de la STEU *Seine Centre* sera décrite ici.

Le signal de fluorescence est maximal en entrée de la STEU *Seine Centre* et décroît pour tous les pics au cours du traitement (Figure 67). En entrée de STEU, le signal de fluorescence des eaux brutes est dominé par les composés fluorescents de type protéique avec, par ordre décroissant : C1 (6,4 R.U), C4 (5,4 R.U) et C3 (4,2 R.U). Le reste du signal présente des composés fluorescents de type substances humiques avec C2 (3,9 R.U), C6 (2,3 R.U) et C5 (1,2 R.U).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

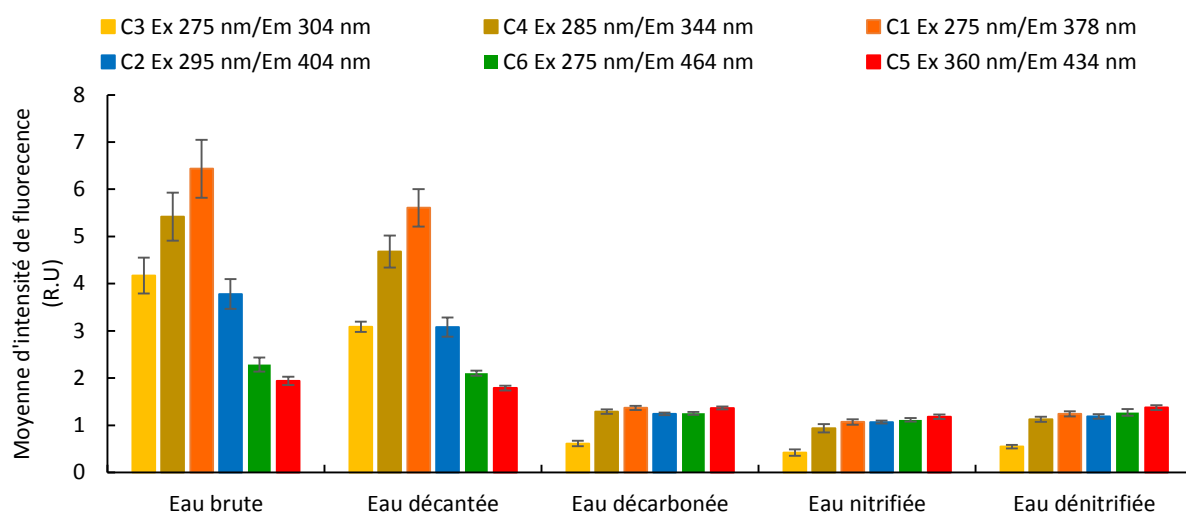


Figure 67 : Évolution des moyennes d'intensités de fluorescences mesurées pour les pics C1 à C6 avec écarts types mesurés avec écart type (n=5), au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Centre »

Une répartition similaire des intensités de fluorescence est observée dans l'eau décantée avec une prédominance des composés de type protéique : C1 (5,6 R.U), C4 (4,7 R.U) et C3 (3,1 R.U). Les composés de type substances humiques présentent des intensités plus faibles : C2 (3,1 R.U), C6 (2,1 R.U) et C5 (1,8 R.U). Ainsi pour l'ensemble du traitement primaire, la fluorescence de la MOD observée est dominée par les composés de type protéique (C1, C4, C3) plus élevée que celle des composés de type substances humiques (C2, C6, C4).

C'est lors de la première étape du traitement biologique que l'on observe les plus importants abattements d'intensités de fluorescence (Figure 68) pour l'ensemble des pics. Pour l'eau décarbonée, les composés fluorescents de type protéique sont en moyenne plus abattus (C3 : 85 % ; C1 : 78 % ; C4 : 76 %) que les composés fluorescents de type substances humiques (C2 : 67 % ; C6 : 45 % ; C5 : 29 %). On rappellera que des tendances similaires d'abattement des composés de type protéique ont été observées lors des expériences de biodégradation des fluorophores C1 à C6 dans la partie A-II.

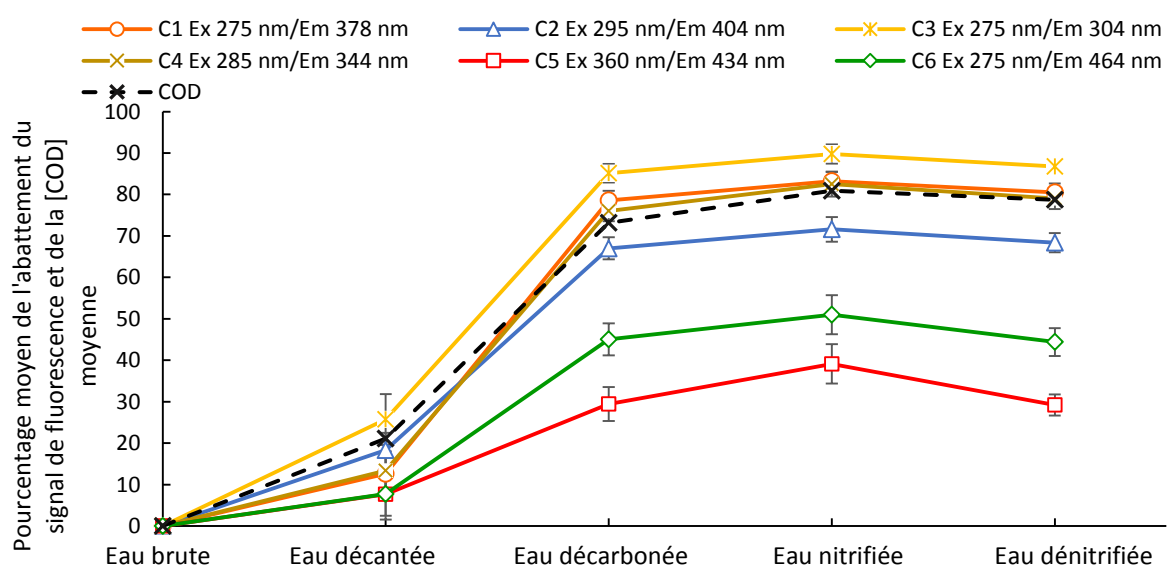


Figure 68 : Pourcentage d'abattement de l'intensité de fluorescence moyenne pour les pics C1 à C6 (Ex/Em) et [COD] moyenne (n=5), avec écarts types mesurés en sortie de chaque étape de traitement de la STEU « Seine Centre »

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Ainsi l’intensité de fluorescence des composés de type substances humiques devient légèrement dominante en sortie du premier étage du traitement biologique (eau décarbonée) en comparaison des composés fluorescents de type protéique. Cette répartition de l’intensité de fluorescence est également observée pour les autres étapes du traitement biologique. Cette décroissance plus prononcée des composés protéiques (supérieur à l’abattement du COD et à l’abattement des composés de type substances humiques) est cohérente avec l’augmentation du SUVA constatée (cf A-II.2.3.1).

Ces différences d’abattelements peuvent être induites par l’élimination favorisée des composés de type protéique en comparaison des composés de type substances humiques, probablement plus complexes à assimiler par les microorganismes. Ainsi ces diminutions de fluorescence sont probablement associées à l’activité des microorganismes *in situ*.

Entre les eaux décarbonées et les eaux nitrifiées, on observe une diminution de moyenne de 13 % de l’intensité de fluorescence moyenne des composés de type substances humiques (C2, C5, C6) et de 27 % des composés de type protéique (C3, C4, C1). En sortie de dénitrification, l’ensemble des intensités de fluorescence augmentent de 20 % permettant d’atteindre des intensités de fluorescence similaires à celles obtenues pour l’eau décarbonée. Ce phénomène pourrait être imputé à l’activité de la biomasse *in situ* via la présence de produits microbiens solubles (type BAP) ou encore à la probable production de composés réfractaires à la biodégradation pendant l’étape de dénitrification.

L’étude des rapports d’intensité de fluorescence (Figure 69) tend à confirmer ces résultats. Une diminution de l’ensemble des rapports d’intensités de fluorescence des composés de type protéique est observée entre l’eau décantée et l’eau décarbonée : 74 % C3/C5, 68 % C1/C5 et 63 % C4/C5. De plus faibles décroissances sont également observées pour les composés de type substances humiques C2/C5 (47 %) et C6/C5 (22 %). Ces rapports d’intensités restent stables après cette décroissance, pour les autres étapes du traitement biologique.

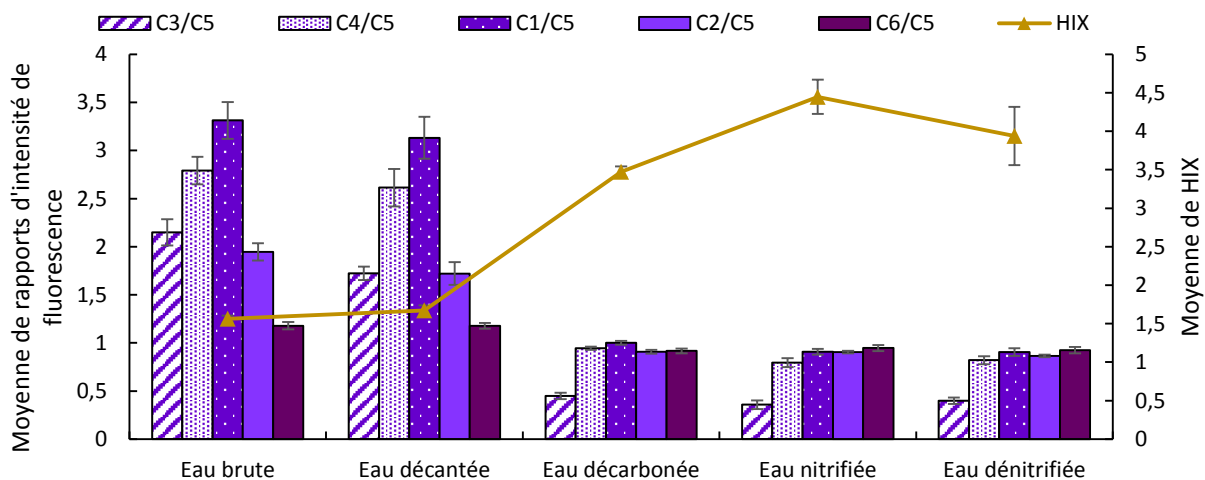


Figure 69 : Évolution des rapports d'intensités de fluorescences pour chaque pic (C1 à C6) au long de la filière de traitement de la STEU "Seine Centre" (n=5) avec écarts-types

Ces résultats sont en concordance avec les valeurs moyennes de HIX (1,6) signant la présence d’une MOD de faible caractère humique en entrée de STEU. Une augmentation d’un facteur 2 entre l’eau décantée (1,6) et l’eau décarbonée (3,2) de la valeur du HIX est observée. En sortie de nitrification, le HIX atteint une valeur de 4,7 ; caractéristique d’une MO présentant un faible caractère humique et une composante autochtone récente (HIX > 4). Enfin, le HIX diminue à 3,9 dans les eaux dénitrifiées.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.2. Suivi de la MOD le long de la filière épuratoire de la STEU Seine Grésillons

2.2.1. Paramètres physico-chimiques de la filière épuratoire de la STEU Seine Grésillons

L’intégralité des résultats des paramètres globaux mesurés sur les cinq campagnes au long de la filière de traitement de la STEU Seine Grésillons est présentée dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Paramètres globaux liés à la MOD pour les cinq campagnes réalisées à différentes étapes du traitement de la STEU « Seine Grésillons »

Date de prélèvement	Non d'échantillon	Type de prélèvement	MES	COT	COD	COD/ COT	DCO		DCO soluble/ DCO totale	DBO ₅	DCO/ DBO ₅
							Totale	Soluble			
							mg.L ⁻¹ (±20%)	mg C.L ⁻¹ (±15%)	%	mg O ₂ .L ⁻¹ (±25%)	
14/01/2015	Eau prétraitée	Moyen 24 H	283	135	19	14,1	455	121	26,6	60	7,6
	Eau décantée		36	22	14	63,6	118	70	59,3	38	3,1
	Eau pré-dénitrifiée		15	12,7	11,5	90,6	70	35	50	12	5,8
	Eau nitrifiée		4	9,3	9,6	103,2	28	25	89,3	2,9	9,7
	Eau dénitrifiée		8	10	9,5	95	34	31	91,2	3,8	8,9
21/01/2015	Eau prétraitée		630	101	33	32,7	429	101	23,5	151	2,8
	Eau décantée		37	32	20	62,5	145	62	42,8	42	3,5
	Eau pré-dénitrifiée		12	14,2	12,7	89,4	62	31	50	11,4	5,4
	Eau nitrifiée		3	10,4	9,4	90,4	24	22	91,7	3,5	6,9
	Eau dénitrifiée		< 2	10,4	10	96,2	30	27	90	4,1	7,3
28/01/2015	Eau prétraitée		303	127	31	24,4	388	76	19,6	147	2,6
	Eau décantée		59	38	21	55,3	148	82	55,4	60	2,5
	Eau pré-dénitrifiée		8	14,3	13,2	92,3	67	34	50,7	19	3,5
	Eau nitrifiée		< 2	10,5	10,2	97,1	27	26	96,3	4,6	5,9
	Eau dénitrifiée		3	11	10,7	97,3	32	31	96,9	6,6	4,8
04/02/2015	Eau prétraitée		243	137	21	15,3	485	80	16,5	169	2,9
	Eau décantée		33	26	21	80,8	103	72	69,9	35	2,9
	Eau pré-dénitrifiée		< 2	12,4	11,6	93,5	41	32	78	11,6	3,5
	Eau nitrifiée		< 2	8,6	8,3	96,5	24	23	95,8	8,3	2,9
	Eau dénitrifiée		9	8,8	8,6	97,7	27	25	92,6	8,6	3,1
11/02/2015	Eau prétraitée		266	163	56	34,4	572	124	21,7	239	2,4
	Eau décantée		69	42	24	57,1	219	80	36,5	75	2,9
	Eau pré-dénitrifiée		10	13	11,9	91,5	95	34	35,8	12	7,9
	Eau nitrifiée		2	9,6	9,3	96,9	28	27	96,4	3,1	9,0
	Eau dénitrifiée		< 2	9,6	9,4	97,9	29	27	93,1	4,1	7,1

➤ MES

Les MES sont majoritairement présentes en début de filière avec des valeurs comprises entre 243 mg.L⁻¹ et 630 mg.L⁻¹ (Moyenne 345 ± 69 mg.L⁻¹). En sortie de décantation, la concentration en MES diminue de 81 % et atteint une valeur moyenne de 46 ± 9 mg.L⁻¹. Au sein des eaux du traitement biologique, pour toute étape confondue, leur teneur reste très faible et inférieure à 15 ± 3 mg.L⁻¹.

➤ COT

Le COT est en moyenne de 132 ± 20 mgC.L⁻¹ après prétraitement. Celui-ci diminue d’un facteur 4 en sortie de décantation (32 ± 5 mgC.L⁻¹). En sortie de pré-dénitrification, le COT est en moyenne de 13,2 ± 1,9 mgC.L⁻¹, puis présente une valeur moyenne de 9,7 ± 1,4 mgC.L⁻¹ en sortie de nitrification et de 9,9 ± 1,4 mgC.L⁻¹ en sortie de dénitrification. Le COT est principalement sous forme particulaire à l’issue du prétraitement (85 %). Après décantation, le COT se présente à hauteur de 63% sous forme soluble. Par la suite, lors des étapes de traitement biologique, le COT est quasiment intégralement sous forme dissoute.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

➤ DCO

La DCO totale moyenne en sortie du prétraitement est de $465 \pm 116 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. Après décantation celle-ci est de $146,8 \pm 36,7 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. En sortie de pré-dénitrification, la DCO totale chute (-54 %) à une valeur moyenne de $67 \pm 16,7 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. Une décroissance de 61 % de la DCO totale est observée entre la pré-dénitrification et la nitrification pour atteindre une valeur moyenne de $26,2 \pm 6,5 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. Enfin une augmentation de 17 % de la DCO totale est observée en sortie de dénitrification pour atteindre une moyenne de $30,6 \pm 7,65 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. La DCO particulaire représente 79% de la DCO totale en sortie du prétraitement. Pour la décantation et la pré-dénitrification, la proportion de DCO particulaire est de 47 %. Par la suite, la DCO soluble représente 94% de la DCO totale en sortie de l’étape de nitrification et dénitrification.

➤ DBO₅

En sortie de prétraitement, la gamme de valeur de DBO₅ va de 60 à 250 $\text{mgO}_2\text{L}^{-1}$ (moyenne $153,2 \pm 38,3 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$). Cependant la campagne du 12/05/2015, présente des valeurs de DBO₅ plus importantes que la moyenne pour l’ensemble de la filière de traitement. Après décantation, la DBO₅ moyenne est de $50 \pm 12,5 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$. Celle-ci diminue de 74 % en sortie des eaux pré-dénitrifiées (moyenne $13,2 \pm 3,6 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$). Enfin, au cours de la nitrification et dénitrification, les valeurs de la DBO₅ sont en moyenne de $5,0 \pm 1,2 \text{ mgO}_2\text{L}^{-1}$.

➤ DCO/DBO₅

En entrée de station, le rapport DCO/DBO₅ est en moyenne de 2,6 (en excluant la valeur du 14/01/15) témoignant d’une matière organique moyennement biodégradable. Il reste du même ordre en sortie de décantation. La biodégradabilité de l’effluent décroît avec l’avancée dans la filière de traitement pour atteindre une moyenne de 5,2 dans les eaux décarbonées ; 6,8 en sortie de nitrification et enfin 6,2 dans les eaux dénitrifiées. Ainsi la matière organique devient difficilement biodégradable dans les effluents du traitement biologique. La campagne du 04/02/15 présente une singularité en sortie de nitrification/dénitrification où le rapport DCO/DBO₅ est du même ordre qu’en entrée de station : le potentiel de biodégradabilité de ces eaux reste élevé indépendamment de l’étape de traitement.

2.2.2. Analyse par spectroscopie UV-Vis de la MOD le long de la filière de traitement de la STEU Seine Grésillons

L’Abs₂₅₄ est en moyenne de $0,29 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ dans les eaux prétraitées et présente une valeur de $0,25 \pm 0,02 \text{ cm}^{-1}$ après décantation (Figure 70). En sortie de pré-dénitrification, l’Abs₂₅₄ diminue de 32 % pour atteindre une moyenne de $0,17 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$. Enfin, une diminution de 10 % de l’Abs₂₅₄ nm est observée en sortie de nitrification ($0,15 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$), puis une augmentation de 13 % est observée en sortie de dénitrification ($0,17 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

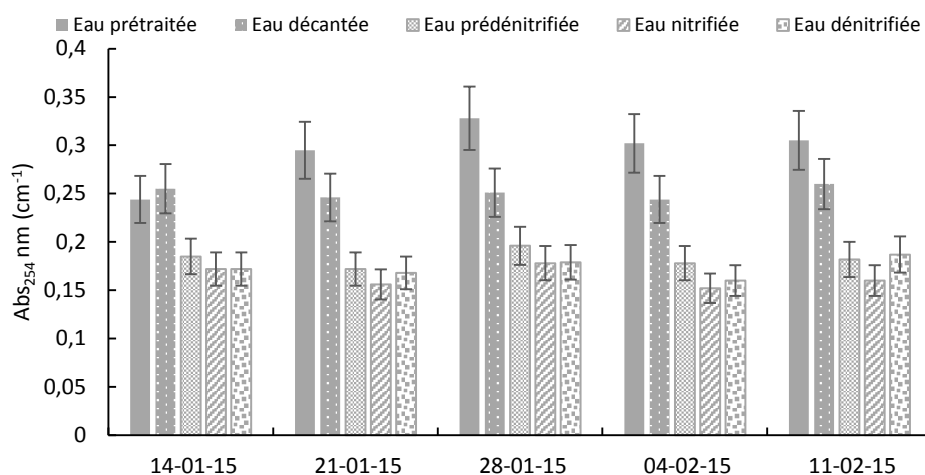


Figure 70 : Evolution de Abs₂₅₄ nm selon l'étape de traitement de la STEU « Seine Grésillons », pour les 5 campagnes

Le SUVA₂₅₄ présente une valeur moyenne de $1,04 \pm 0,15 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ dans les eaux prétraitées (Figure 71). Une diminution moyenne de 20 % du SUVA₂₅₄ est observée pour atteindre une valeur de $1,25 \pm 0,18 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ en sortie décantation. Une augmentation de 20 % du SUVA₂₅₄ est également observée en sortie de pré-nitrification ($1,50 \pm 0,22 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$). Le SUVA₂₅₄ augmente de 18 % en sortie de nitrification ($1,78 \pm 0,26 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) puis reste constant en sortie de dénitrification ($1,80 \pm 0,27 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$).

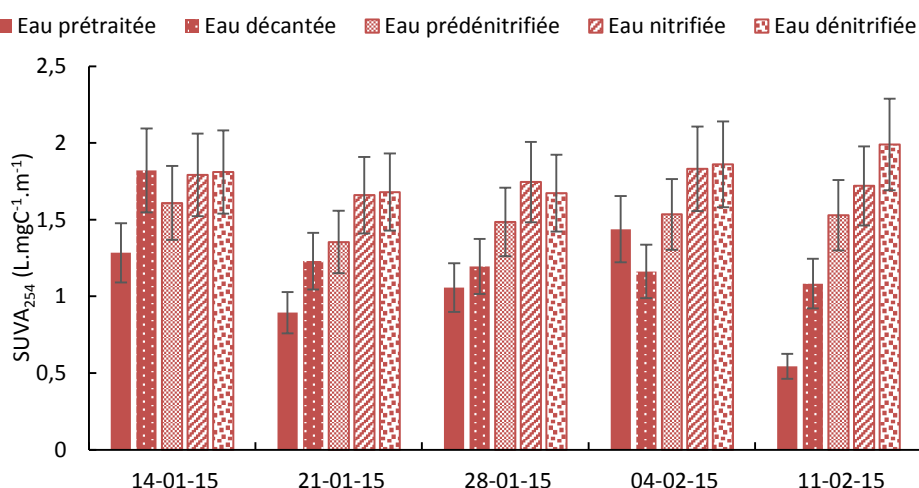


Figure 71 : Evolution du SUVA₂₅₄ nm selon l'étape de traitement de la STEU « Seine Grésillons », pour les 5 campagnes

Ainsi l'augmentation du SUVA₂₅₄ au long de la filière épuratoire permet de mettre en évidence une évolution du type de MO présente entre l'eau prétraitée et l'eau dénitrifiée. Les variations d'absorbance et de SUVA suivent l'abatement de la MO biodégradable au long de la filière de traitement. Les valeurs de SUVA sont plus élevées dans l'effluent final qu'en entrée de STEU indiquant que les composés moins aromatiques ont été favorablement éliminés lors du traitement biologique. Park et al., (2010) ont reportés des variations similaires de SUVA₂₅₄ entre l'influent et l'effluent d'une STEU Coréenne localisée à Chungju ($75\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

2.2.3. Analyses par spectrométrie de fluorescence 3D

2.2.3.1. Spectres de fluorescence 3D des étapes de traitement de la filière épuratoire de *Seine Grésillons*

Les spectres « types » de fluorescence 3D des eaux en sorties de différentes étapes de traitement de la STEU *Seine Grésillons* sont rassemblés dans la Figure 72. Ceux-ci sont en unité Raman (R.U) et présentent l’emplacement des pics dérivés du modèle PARAFAC pour les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*. Afin d’améliorer la lisibilité des spectres, ceux-ci sont présentés avec des échelles différentes.

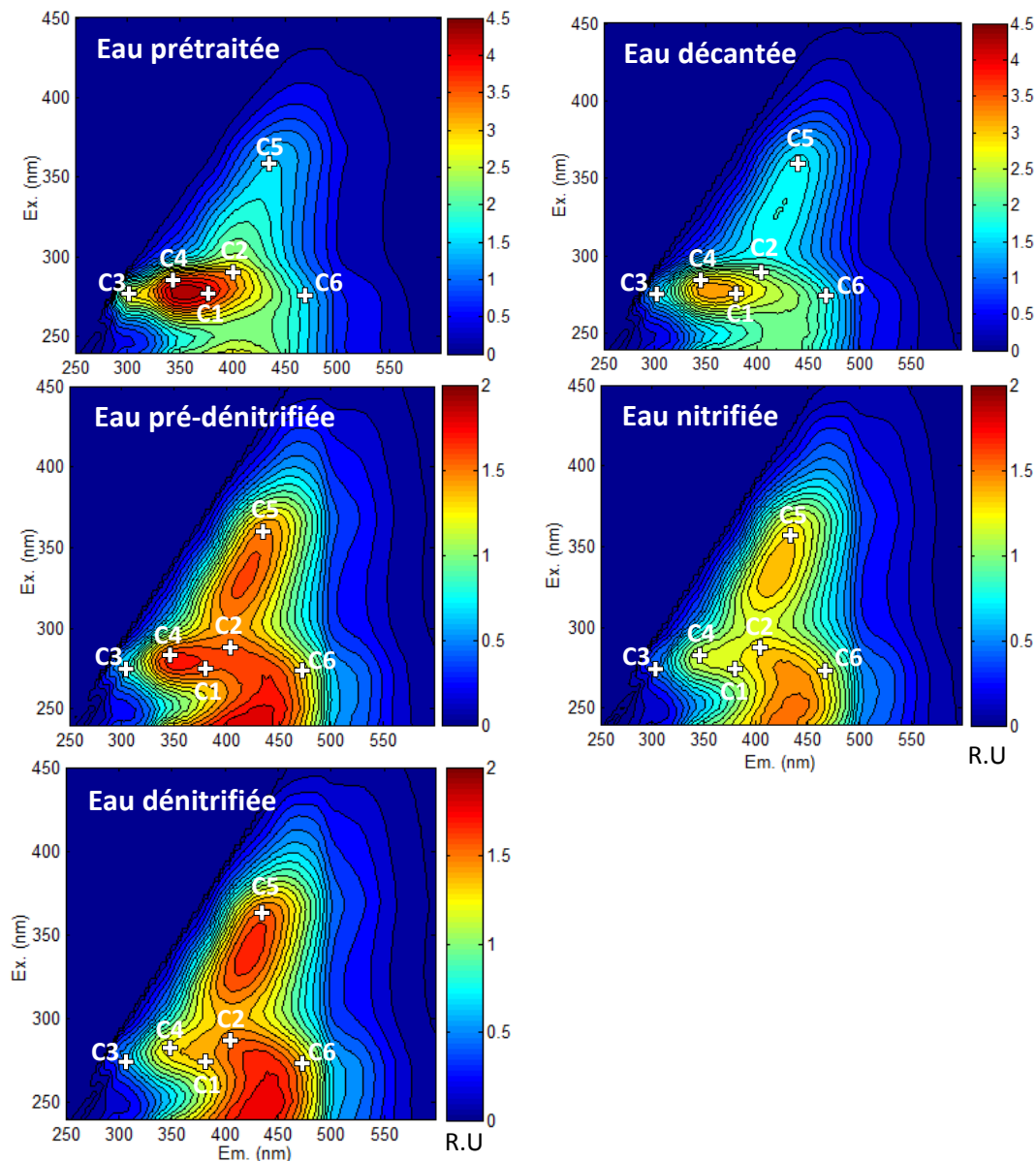


Figure 72 : Spectres de fluorescence des eaux issues des différentes étapes de traitement de la filière épuratoire de la STEU "Seine Grésillons" (R.U) avec l'emplacement des pics C1 à C6

Le spectre de fluorescence de l’eau prétraitée de la STEU *Seine Grésillons* présente une signature de fluorescence dominée par les composés de type protéique (C1, C4, C3) et comporte des intensités de fluorescences plus faibles pour les composés de type substances humiques (C2, C6, C5). Cette répartition est aussi observée pour le spectre des eaux décantées avec toutefois une fluorescence globale qui diminue.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Dans le cas des eaux pré-dénitrifiées, la fluorescence baisse fortement surtout pour les composés de type protéique et le spectre de fluorescence présente une répartition globalement équivalente des composés de types substances humiques et protéique. La tendance s’accroît avec une nouvelle décroissance des composés de type protéique. Les spectres des eaux nitrifiées et dénitrifiées sont dominés par les composés fluorescents de type substances humiques (C2, C6, C5).

Au-delà de l’évolution du mappage spectral, l’influence des étapes de traitements sur les fluorophores de la matière organique peut également être observée via la variation des intensités de fluorescence pour les pics C1 à C6.

2.2.3.2. Evolution de la MOD fluorescence le long de la filière épuratoire de la STEU Seine Grésillons

L’ensemble des 5 campagnes ayant été effectuées par temps sec et présentant des variations inter campagnes inférieures à 10 %, seule la variation du signal de fluorescence moyen, le long de la filière épuratoire de la STEU *Seine Grésillons*, sera décrite ici.

En entrée de STEU (Figure 73), le signal de fluorescence des eaux prétraitées est dominé par les composés fluorescents de type protéique avec, par ordre décroissant : C1 (4,34 R.U), C4 (4,33 R.U) et C3 (3,34 R.U). Le reste du signal présente des intensités de fluorescence plus faibles, constitué des composés fluorescents de types substances humiques avec C2 (3,19 R.U), C6 (2,06 R.U) et C5 (1,84 R.U). Une répartition similaire des intensités de fluorescence est observée dans l’eau décantée, avec une prédominance des composés de type protéique : C1 (3,90 R.U), C4 (3,64 R.U) et C3 (2,15 R.U) comparée à la fluorescence des composés de type substances humiques avec : C2 (2,47 R.U), C6 (2,01 R.U) et C5 (1,88 R.U).

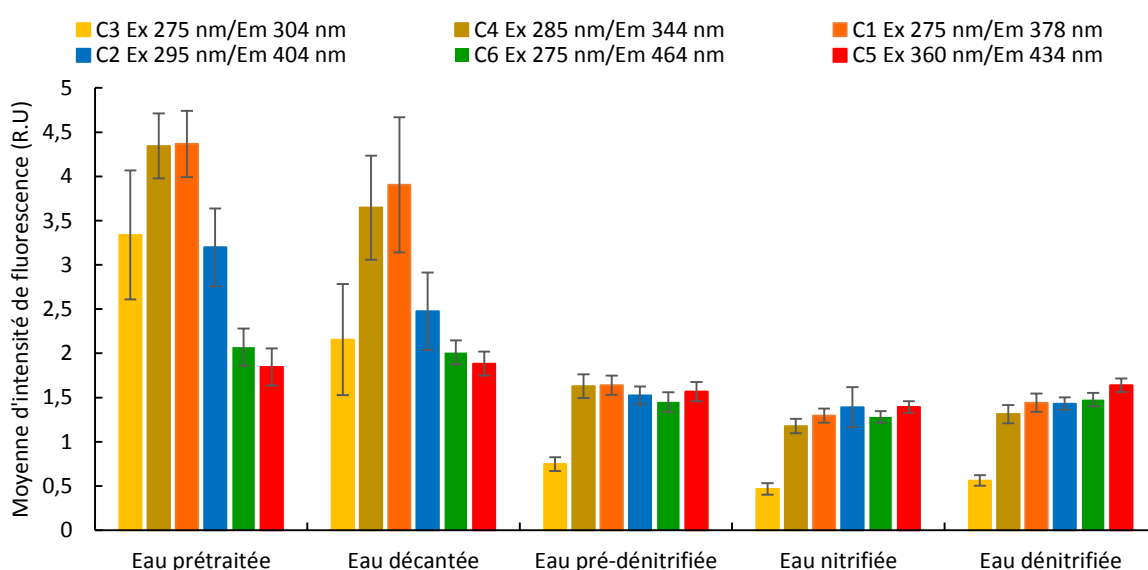


Figure 73 : Évolution des moyennes d’intensités de fluorescences mesurées pour les pics C1 à C6 avec écarts types mesurés avec écart type (n=5), au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Grésillons »

Après décantation, les intensités de fluorescence mesurées pour les pics (C5 et C6) restent stables. Par contre les composés de type substances humiques d’origine biologique récente ainsi que les composés fluorescents de type protéique (C4 et C1) diminuent de 10 à 15 % (Figure 74). Un abattement encore plus élevé est observé pour la composante C3 (- 35 %) en sortie de décantation. Ainsi pour l’ensemble du traitement primaire, la qualité de la MOD observée est dominée par les intensités de fluorescence des composés de type protéique (C1, C4, C3).

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Pour l’eau pré-dénitrifiée, les intensités moyennes de fluorescence mesurées présentent des valeurs proches (C1 : 1,63 R.U ; C4 : 1,62 R.U ; C2 : 1,52 R.U ; C5 : 1,45 R.U ; C6 : 1,56 R.U) sauf pour C3 (0,78 R.U). A cette étape, nous pouvons observer une diminution plus marquée des composés de type protéique (C3: - 77 % ; C4 : - 61 % ; C1 : - 61 %) que des composés de type substances humiques (C2 : - 51 % ; C5 : - 30 % ; C6 : - 14 %) par rapport à l’eau prétraitée.

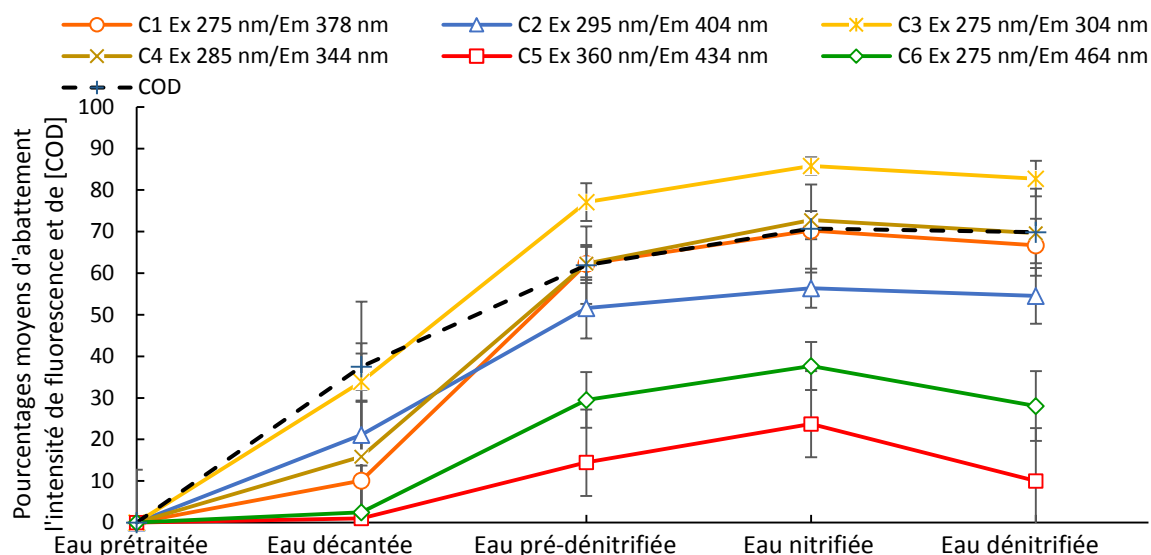


Figure 74 : Pourcentages moyens d’abattement de l’intensité de fluorescence pour les pics C1 à C6 et de la [COD] avec écarts types, au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Grésillons »

Entre l’eau pré-dénitrifiée et l’eau nitrifiée, on observe une diminution d’environ 15 % de l’ensemble des fluorophores observés, avec une signature de fluorescence légèrement dominée par la présence des composés de type substances humiques (C5). Enfin, entre l’eau nitrifiée et l’eau dénitrifiée, l’intensité de fluorescence observée augmente d’environ 10 % pour l’ensemble des fluorophores. La typologie spectrale observée dans les eaux dénitrifiées est similaire à celle des eaux nitrifiées. Les variations de fluorescences observées au long du traitement biologique sont inhérentes à l’activité biologique *in situ*. Les composés de type protéique sont ainsi biodégradés lors du traitement biologique à l’inverse des composés de type substances humiques faiblement biodégradables. Cette décroissance plus prononcée des composés protéiques (supérieure à l’abattement du COD et à l’abattement des composés de type substances humiques) est cohérente avec l’augmentation du SUVA constatée (Figure 71).

Une fraction majoritaire du signal de fluorescence des composés de type substances humiques présents en entrée de STEU semble subsister en sortie de traitement. On ne peut cependant pas exclure qu’une fraction du signal observé en sortie de STEU puisse provenir de résidus de l’activité bactérienne de la biomasse (ex : produits solubles microbiens). On rappellera que des tendances similaires d’abattement des composés de types protéiques ont été observées lors des expérimentations de biodégradation des fluorophores C1 à C6 dans la partie A-II.

Tout comme pour la STEU *Seine Centre*, les abattements du COD observés le long de la filière épuratoire de la STEU *Seine Grésillons* semblent suivre ceux mesurés pour les composés fluorescents de type protéique.

Une diminution de l’ensemble des rapports d’intensités de fluorescence des composés de type protéique est observée entre l’eau décantée et l’eau pré-dénitrifiée : 58 % C3/C5, 50 % C1/C5 et 46 % C4/C5 (Figure 75). De plus faibles décroissances sont également observées pour les composés de type substances humiques C2/C5 (25 %) et C6/C5 (13 %). Ces rapports d’intensités restent stables après cette décroissance, pour les autres étapes du traitement biologique.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

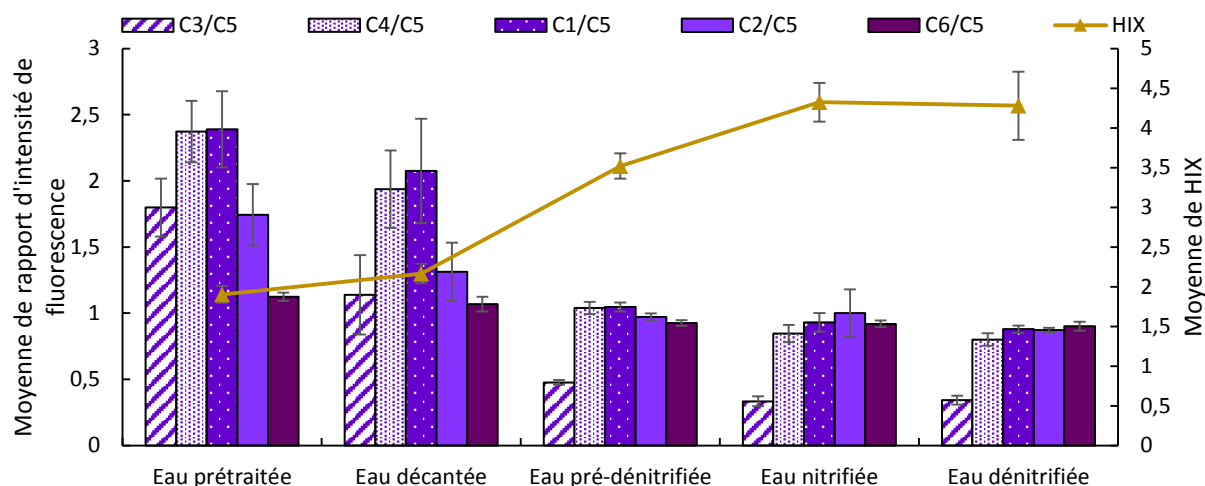


Figure 75 : Evolution des moyennes de rapports de pics de fluorescence et moyennes de HIX avec écart type, au long de la filière de traitement de la STEU « Seine Grésillon »

Ces résultats sont en concordance avec les valeurs moyennes de HIX (1,9) (Figure 75), signant la présence d'une MOD de faible caractère humique en entrée de STEU. Une augmentation d'un facteur 2 entre l'eau décantée (2,2) et l'eau pré-dénitrifiée (3,5) de la valeur du HIX est observée. En sortie de nitrification, le HIX atteint une valeur de 4,3 ; caractéristique d'une MO présentant un faible caractère humique et une composante autochtone récente (HIX > 4). Enfin, le HIX reste stable à 4,3 dans les eaux dénitrifiées.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de mettre en évidence le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour suivre l'évolution de la MOD au long de la filière épuratoire. Pour ce faire 5 campagnes de prélèvement ont été réalisées pour les STEU *Seine Centre* et *Seine Grésillon*. Des échantillons ont été prélevés à l'amont et à l'aval des différentes étapes de traitement des eaux usées. Il a ainsi été possible de mettre en évidence l'abattement des différents fluorophores associés aux pics C1 à C6 aux différentes étapes du traitement ainsi que l'évolution de la qualité de la MOD au cours du traitement

Des différences nettes de qualité et de quantité de MOD ont été identifiées au long de la filière de traitement grâce aux variations d'intensités de fluorescence mesurées pour les pics C1 à C6. Pour les deux STEU, au niveau du traitement primaire, les intensités de fluorescence des composés de types protéiques (C1, C4, C3) composent la majorité du signal de fluorescence de la MOD, les pics associés aux fluorophores de type substances humiques (C2, C6, C5) sont minoritaires.

Cette répartition change dès la sortie du premier étage du traitement biologique où ce sont les composés de types fulviques et humiques qui dominent le spectre de fluorescence. Ce phénomène est le résultat d'abattelements nettement plus importants des fluorophores de type protéiques (C1, C3 et C4) que les fluorophores de type substances humiques moins biodégradables.

Enfin, une augmentation de l'intensité de fluorescence de l'ordre de 10 à 20 % de l'ensemble des composés fluorescents est constatée entre la nitrification et la dénitrification. Cela pourrait être dû à une accumulation de composés humiques et protéiques issus de l'activité bactérienne et/ou du processus de maturation de la matière organique. L'utilisation des indicateurs de fluorescence tels que les rapports d'intensités de fluorescence ou le HIX semblent concorder avec cette hypothèse permettant d'apporter des indications supplémentaires sur la qualité de la MOD en présence.

Ces observations confirment la possibilité d'utiliser la spectrométrie de fluorescence 3D comme un outil de suivi de l'évolution de la MOD fluorescente au long de la filière épuratoire, mais également comme un outil de suivi des performances d'abattement de ces différents procédés épuratoires.

Partie A – Potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Conclusion de la partie A

Les objectifs de cette partie A étaient de mettre en évidence le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD contenue dans les eaux usées.

Le **premier volet (chapitre II)** a porté sur l'étude des caractéristiques de fluorescence de la matière organique des eaux usées d'entrée de STEU. Un total de six composantes PARAFAC ont été identifiées à partir des spectres d'excitation-émission des eaux usées prélevées en entrée de la STEU *Seine Centre*. Trois d'entre elles sont reliées aux composés de type protéique (C1, C3 et C4) alors que les autres présentent des localisations similaires aux composés de type substances humiques de différentes origines et/ou maturités (C2, C5, C6).

Ces fluorophores ont été utilisés pour suivre l'évolution temporelle de la MOD des eaux usées en entrée de la STEU *Seine Centre*. La charge des eaux usées semble augmenter durant la matinée avec notamment une augmentation entre 08h30 et 14h00 des concentrations de MES, COT, COD des DBO₅ totale et soluble ainsi que des DCO totale et soluble pour se stabiliser ensuite jusqu'à 18h00. Le signal de fluorescence des eaux brutes est principalement constitué de composés de type protéique (C3, C1, C4). On observe de plus faibles intensités de fluorescence liées aux composés de type substances humiques (C2, C6, C5).

Afin de caractériser l'évolution temporelle de la qualité de la MOD, l'évolution des composantes normalisées par la composante C5 a été observée. La variabilité temporelle de ces composantes normalisées montre que, en plus des variations quantitatives, la qualité de la MOD varie pendant la journée et que la spectrométrie de fluorescence et en mesure de mettre en évidence ces variations de qualité et notamment de biodégradabilité. Cela souligne la nécessité de caractériser la MOD en continu et en temps réel dans les eaux usées des STEU.

Les caractéristiques physico-chimiques des fluorophores identifiés en STEU ont été étudiées. Le fractionnement de l'échantillon de STEU selon l'hydrophobicité nous a permis d'évaluer la répartition des fluorophores de type substances humiques (C2, C5 et C6) selon les différentes fractions. Les fluorophores associés à la composante C2 se trouvent pour la plupart dans la fraction HPO. Les fluorophores associés à C6 sont à moins de 40 % dans la fraction HPO et donc à 60 % dans des fractions non humiques (HPI et TPI). Il apparaît que près de la moitié des fluorophores associés à C5 en STEU se trouvent dans des fractions non humiques tandis que pour ceux se trouvant dans la fraction HPO, un réel doute subsiste sur leur nature réellement humique. En effet les agents azurants semblent présenter une fluorescence exactement similaire à C5 en termes de localisation. En outre un calcul de bilan de masse, très imparfait, montre que les agents azurants sont émis dans les eaux usées domestiques en quantité suffisamment grande pour être à l'origine d'environ 10 % de la fluorescence des eaux usées en C5. Ces résultats ont montré qu'une partie importante des fluorophores associés aux pics C5 et C6 ne sont pas réellement de nature humique en STEU.

L'étude de la biodégradabilité des fluorophores correspondant aux pics C1 à C6 nous a apporté des informations intéressantes. En termes de fluorescence, l'évolution de la MOD pendant l'incubation est très nette avec une diminution très forte (- 75 % à - 90 %) de l'intensité de fluorescence pour les pics protéiques (C1, C3 et C4). Le pic C3 notamment présente la baisse la plus forte (- 90 %), laissant supposer qu'il pourrait être un bon indicateur de la MOD biodégradable dans les eaux usées. Pour les pics de type substances humiques, la fluorescence baisse fortement (- 66 %) pour les substances humiques d'origine biologique récente (C2). Pour les pics liés à des substances humiques plus matures, la baisse est plus faible (- 24 % pour C6). L'intensité du pic de fluorescence C5 augmente même de 28 %. Ces résultats montrent que la spectrométrie de fluorescence permet de distinguer les fluorophores dans les eaux usées selon leur biodégradabilité. Il apparaît que la biodégradabilité des pics humiques (C6 et C5) est nettement

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

inférieure à celle des pics protéiques. Il nous est toutefois impossible d’écarter l’hypothèse d’une forte biodégradabilité des composantes C5 et C6 combinée avec une forte production pendant l’incubation ce qui aurait pour effet de maintenir voire d’augmenter les intensités de fluorescence en C5 et C6 après l’incubation.

Pour le **second volet (chapitre III)**, l’objectif était de construire des modèles de prédiction de la qualité des eaux brutes basés sur les relations potentielles entre des paramètres dérivés de la spectrométrie de fluorescences et des paramètres de suivi de qualité des eaux traditionnellement utilisés (DBO₅ soluble, DCO soluble, [NH₄⁺]).

Des modèles de prédiction de type régression linéaire simple reposant sur l’utilisation de scores de composantes PARAFAC ont été développés pour les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*. La composante C2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 295/404$ nm) permet de prédire la concentration en ammonium observée dans les eaux usées d’entrée de STEU. Les corrélations les plus importantes ont été trouvées entre les composés de type protéine tyrosine C3 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 275/375$ nm) et les DBO₅ et DCO solubles. Comme cela avait été identifié lors de l’étude de la biodégradabilité des fluorophores, le pic C3 est un indicateur pertinent du potentiel de dégradation de la MOD dans les eaux usées d’entrée de STEU. Son utilisation pourrait dans certains cas se substituer aux méthodes classiques de mesure des DCO soluble (bientôt interdite dans l’Union européenne) et DBO₅ soluble (mesure qui prend 5 jours). Le modèle de prédiction de la DBO₅ soluble a encore été amélioré en utilisant la régression linéaire multiple. L’utilisation de PARAFAC pour une application opérationnelle *in situ* étant pour le moment impossible, une approche peak-picking basée sur l’emplacement des maximums de fluorescence des composantes PARAFAC a été développée. L’ensemble des modèles prédictifs ont donc été développés avec l’intensité des pics liées aux composantes à la place des scores. Ces modèles ont démontré avec succès leur potentiel de transfert vers les opérationnels pour une utilisation dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre*. Dans le cas de la DBO₅ soluble, le modèle prédictif développé semble tout à fait adapté aux différentes STEU du SIAAP échantillonnées dans le cadre de ce travail.

Les modèles prédictifs développés dans le cadre de ce travail vont pouvoir être utilisés au SIAAP dans un premier temps avec des échantillons ponctuels mais à terme, cette méthode, aisément automatisable pourrait être utilisée *in situ*. Cela fera l’objet d’un travail mené en 2018. Il s’agira de mettre en place au SIAAP la caractérisation de la MOD en ligne par spectrométrie de fluorescence 3D dans un premier temps à la STEU Seine-Centre puis ensuite d’étendre cette méthodologie aux autres STEU du SIAAP. Bien entendu les modèles prédictifs mis en place pourront être améliorés et adaptés à chaque STEU.

Pour le **troisième volet (chapitre IV)**, l’objectif était de mettre en évidence le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour suivre l’évolution de la MOD au long de la filière épuratoire.

En entrée des deux STEU échantillonnées et également au niveau du traitement primaire, les intensités de fluorescence des composés de types protéique (C1, C4, C3) composent la majorité du signal de fluorescence de la MOD, les pics associés aux fluorophores de type substances humiques (C2, C6, C5) sont largement minoritaires. Cette répartition change dès la sortie du premier étage du traitement biologique où ce sont les composés de types fulviques et humiques qui dominent le spectre de fluorescence. Ce phénomène est le résultat d’abattements nettement plus importants des fluorophores de type protéique (C1, C3 et C4) que les fluorophores de type substances humiques moins biodégradables. Une augmentation de l’intensité de fluorescence de l’ordre de 10 à 20 % de l’ensemble des composés fluorescents est constatée entre les étapes de nitrification et de dénitrification. Cela pourrait être dû à une accumulation de composés humiques et protéiques issus de l’activité bactérienne et/ou du processus de maturation de la matière

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

organique. Ces observations confirment la possibilité d’utiliser la spectrométrie de fluorescence 3D comme un outil de suivi de l’évolution de la MOD fluorescente au long de la filière épuratoire, mais également comme un outil de suivi des performances d’abattement de ces différents procédés épuratoires.

Partie A – Potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux de STEU

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

« An experiment is a question which science poses to Nature, and a measurement is the recording of Nature's answer. »

Max Planck, 1949

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Introduction

La matière organique intervenant dans de nombreux processus dans les rivières et milieux côtiers, il est communément accepté que celle-ci joue un rôle non négligeable sur la qualité des eaux naturelles. En effet, elle régule la pénétration de la lumière dans le milieu (Hayakawa et Sugiyama, 2008), alimente la boucle microbienne (Hood et al., 2009) et influence la complexation de métaux traces (Pernet-coudrier, 2008 ; Matar, 2012). Le transfert de la MOD vers les océans est assuré par le réseau hautement hétérogène et complexe des eaux continentales, où le COD de différentes sources est simultanément produit et éliminé via des processus biotiques et abiotiques (Massicotte et Frenette, 2011). La connaissance de la quantité et qualité de matière organique dissoute (MOD) des milieux récepteurs présente un enjeu important pour de nombreux acteurs du monde l'eau. Caractériser la MOD dans les eaux prélevées à destination des usines de potabilisation permet d'anticiper sa traitabilité qui peut varier de façon saisonnière (crues, étiages), mais aussi d'estimer le risque de génération de sous-produits de désinfection toxiques pour la santé.

Bien que les méthodes de caractérisation actuelles de la MOD (RMN, HPLC, FT-ICR-MS, etc.) apportent de nombreuses informations sur la MOD, celles-ci sont souvent lourdes à mettre en œuvre à cause de leur faible cadence analytique, nécessitent une préparation de l'échantillon et présentent un important coût analytique. Pour ces raisons, il est difficile d'utiliser ces méthodes pour suivre les variations spatio-temporelles de la MOD dans les milieux récepteurs. Or, dans un contexte opérationnel de potabilisation des eaux, il est important d'être en mesure de caractériser la MOD en ligne dans la ressource pour mieux anticiper des problématiques de gestion des procédés de traitements. Ainsi, le suivi en ligne de la qualité et la quantité de MOD par fluorescence dans les milieux récepteurs aquatiques sur de faibles échelles de temps permettrait de capturer les variations issues d'événements rapides qui ne pourraient pas être mesurées autrement (Khamis et al., 2015).

La spectrométrie de fluorescence 3D est un outil qui, outre sa rapidité d'analyse et sa grande cadence analytique, présente la possibilité d'être utilisée en ligne. Pouvant être utilisée en complément des méthodes analytiques préexistantes, cette technologie permet à l'heure actuelle une caractérisation qualitative et semi-quantitative de la MO par le biais de fluorophores représentatifs de structures type de certains composés (substances humiques, protéines, etc.).

Ces travaux portent sur le potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les milieux récepteurs. Cette partie portera sur l'étude des variations spatio-temporelles de la qualité et la quantité de MOD par spectrométrie de fluorescence 3D en Seine et pour deux de ses affluents principaux, la Marne et l'Oise. Trois volets seront abordés :

- l'évolution temporelle de la MOD en Seine, Marne et Oise à l'amont de l'agglomération parisienne ;
- l'évolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne (ex : impacts de STEU) ;
- le potentiel de prédiction du COD par spectrométrie de fluorescence.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

1. Synthèse bibliographique

La matière organique intervenant dans de nombreux processus dans les rivières et milieux côtiers, il est communément accepté que celle-ci joue un rôle non négligeable sur la qualité des eaux naturelles. En effet, elle régule la pénétration de la lumière dans le milieu (Hayakawa et Sugiyama, 2008), alimente la boucle microbienne (Hood et al., 2009) et influence la complexation de métaux traces (Pernet-coudrier, 2008 ; Matar, 2012). Le transfert de la MOD vers les océans est assuré par le réseau hautement hétérogène et complexe des eaux continentales, où le COD de différentes sources est simultanément produit et éliminé via des processus biotiques et abiotiques (Massicotte et Frenette, 2011).

Les mesures de COD et COT permettent de caractériser les concentrations de MOD présentes. Cependant, la mise en place de ces mesures, tout comme celle de la DBO₅, ne peut être réalisée *in situ* et leur durée d’analyse (DBO : 5 jours, DCO : 2 h) ne permet pas un suivi en temps réel. Bien que ces mesures permettent d’accéder à la quantité de MOD présente, elles ne fournissent pas d’informations qualitatives sur la MOD en termes de composition et de dynamiques (Coble, 2007 ; Korak et al., 2014). Les modifications des propriétés d’absorbance UV-Vis et de fluorescence de la MOD permettent de mettre en relief la variation de sa composition. Un état de l’art de l’application de la spectrométrie de fluorescence 3D dans les eaux de surfaces est présenté ci-après.

1.1. Caractérisation des variations spatio-temporelles de la MOD dans les eaux continentales par spectrométrie de fluorescence

De manière générale, quatre pics de fluorescence sont généralement observés pour les eaux de surface du milieu naturel. Deux pics associés aux composés de type substances humiques (A et C) et deux autres reliés aux composés de type protéique (B et T) (Baker et al., 2003). Néanmoins, selon la survenue de différents processus physiques (hydrologie), chimiques (photo réactivité/conditions d’oxydoréduction) et biologiques (cycles de productivité/production primaire), les propriétés optiques de la MOD peuvent présenter d’importantes variations à l’échelle annuelle et interannuelle. Ainsi, en fonction de son origine et de son parcours, la MOD fluorescente comportera une typologie spectrale qui lui sera propre.

Les modifications de la composition de la MOD aquatique sont potentiellement dues à la production autochtone, à l’apport de matériel allochtone ou encore à l’altération de ce matériel allochtone. Cela peut modifier sa valeur nutritive, sa capacité à complexer les contaminants ou à interagir avec les sédiments (Spencer et al., 2007). De faibles changements dans la composition de la MOD peuvent exercer une large influence sur les réactions biogéochimiques dans lesquelles celle-ci est engagée. Ceux-ci peuvent également influencer sur la biodégradabilité de la MOD, si ces modifications affectent la taille du compartiment de MOD labile sans affecter la concentration en COD (Findlay, 2003).

Ainsi l’analyse de la composition de la MOD permet de refléter les impacts de nombreux facteurs sur la qualité et la quantité de la MOD des eaux de surfaces, des dynamiques entre les sources de MOD et les réactions biogéochimiques, le régime hydrologique (contributions apports de surface vs eaux souterraines), l’occupation des sols et leur gestion, les gradients de nutriments, les modifications d’ordre lithologiques et géomorphologiques ou encore les modifications des caractéristiques des sols et de la couverture végétale (Jaffé et al., 2014). Un exemple des potentielles applications de la spectrométrie de fluorescence dans les milieux récepteurs est présenté ci-après.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

1.1.1. Caractérisation de l'influence de l'occupation des sols sur la MOD par spectrométrie de fluorescence

Selon le type d'occupation des sols, des qualités différentes de MOD fluorescente peuvent être répertoriées. La MOD des eaux de surface en zones forestières est fortement influencée par les dynamiques hydrologiques et biogéochimiques se produisant à de multiples échelles spatio-temporelles dans le bassin versant étudié (Cory et al., 2011). La végétation via la température, l'évapotranspiration, ainsi que l'accumulation de MO détritique dans la litière et les sols, influence l'humidité des sols. D'autres facteurs, tels que la répartition de la végétation, sa densité, ou encore le type d'espèces en présence sur le bassin versant, peuvent avoir de profonds impacts sur les dynamiques de qualités et quantités de la MOD des cours d'eaux de surface (Cory et al., 2011).

Y. Yamashita et al., (2011) ont étudié la signature de fluorescence des eaux de surface de trois bassins versants forestiers localisés au sud des montagnes Appalaches en Caroline du Nord (États-Unis) : un bassin de référence forestier non entretenu, un bassin de plantation de pins blancs (≈ 50 ans) et un bassin recouvert de jeunes chênes après récolte d'autres arbres (≈ 30 ans). Ils ont appliqué l'approche PARAFAC sur les eaux de surfaces prélevées lors d'un suivi mensuel sur une année (2007-2008). Les auteurs ont mis en évidence que les niveaux d'intensités de fluorescence et de diagenèse des fluorophores de type substances humiques étaient plus importants dans les eaux du bassin forestier de référence que pour les eaux de surfaces des bassins versants ou des cultures d'arbres étaient réalisés. Ceux-ci présentent à l'inverse, des eaux de surfaces enrichies en composantes PARAFAC de type acides fulviques et de type protéique. Cela suggère des différences de dynamiques d'accumulations de la MO dans les sols et des niveaux de décompositions variables en fonction des différentes litières. Ces résultats suggèrent que les changements de végétation, d'occupation des sols et de politiques de gestion de ceux-ci peuvent affecter la qualité et la quantité de MOD des eaux de surfaces.

Graeber et al., (2012) ont étudié la signature des eaux de surfaces en provenance de zones forestières au nord de la région de Brandenburg en Allemagne. Ils ont observé la présence d'une MOD fluorescente de type protéines tryptophane ($\lambda_{ex-em} = <240 (290)/360$ nm) et tyrosine ($\lambda_{ex-em} = (<240) 270/302$ nm) en plus de composés fluorescents de type semi-quinone réduite ($\lambda_{ex-em} = 260 (390)/510$ nm) et de type substances humiques d'origine terrestre ($\lambda_{ex-em} = <240 (315)/420$ nm). Ce phénomène a été associé à la présence d'apports d'eaux de source d'origine souterraine dans le bassin forestier étudié. Une des explications avancées à la présence de composés de type protéique dans cette zone forestière serait le fruit d'un phénomène d'adsorption de la MOD hydrophobe (humique) dans les eaux de source sur des sols minéraux avant d'atteindre les eaux de surfaces. En effet, la sorption de ces composés diminue le signal de fluorescence observé dans la zone des composés de type substances humiques, ce qui peut permettre de mieux observer la présence du signal de fluorescence des composés de type protéique (O'Donnell et al., 2010 ; Inamdar et al., 2011).

Une autre typologie de MOD fluorescente est observée dans des eaux de surfaces en zones agricoles. Graeber et al., (2012) ont analysé des eaux de surfaces issues de zones agricoles (cultures de blé) au nord de la région de Brandenburg en Allemagne. Ils ont observé une signature de MOD fluorescente de type substances humiques ($\lambda_{ex-em} = (250) 340/396$ nm) et de type semi-quinones réduites ($\lambda_{ex-em} = 260 (390)/510$ nm ; $\lambda_{ex-em} = 255 (370)/432$ nm). Ces composés sont apportés dans les eaux de surfaces lors de phénomènes de ruissellements sur les sillons de labours (Graeber et al., 2012). Williams et al., (2016) ont identifié la présence d'une composante PARAFAC

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

($\lambda_{ex-em} = 360/424$ nm) de type substances humiques microbiennes d'origine allochtone, dans les eaux de surfaces de différents bassins versants sous influence agricole en Ontario (Canada).

Outre les apports allochtones de MOD des sols agricoles, Wilson et Xenopoulos (2008) ont supposé que l'augmentation du rapport de fluorescence β/α (traceur de l'activité autochtone) pouvait être liée aux apports d'azote issus des zones agricoles. Une fois cet azote dans le milieu, il peut stimuler l'activité microbienne des cours d'eaux de surface. Après analyse de la MOD d'eaux de surface de 34 bassins versants présentant des pourcentages variables d'occupation des sols de type agricole (1 - 76 %) en Ontario (Canada), ces auteurs ont aussi observé que la quantité de MOD issue de dégradation microbienne (β/α) augmentait avec le pourcentage d'occupation agricole des sols. Williams et al., (2016) ont aussi conclu, que la MOD des eaux de surfaces en zone agricole présentait une signature de fluorescence de type substances humiques terrestres accompagnée de la génération de composés aliphatiques et protéiques dérivés de l'activité microbienne *in situ*.

Yamashita et al., (2010) ont identifié une évolution significative de la signature de fluorescence dans les eaux de surface traversant la région agricole des Everglades, une des plus grandes zones humides subtropicales des États-Unis. Entre la source et l'aval du bassin versant, les composantes PARAFAC de type substances humiques issues des terres agricoles ont été graduellement remplacées par des composantes fluorescentes associées à la MOD issue de l'activité des microorganismes.

La spectrométrie de fluorescence peut être utilisée pour suivre la qualité et quantité de MOD dans les eaux de la source à l'estuaire. Stedmon et al., (2003) ont observé une décroissance des intensités de fluorescences de 5 composantes PARAFAC de la source à l'estuaire des eaux de surface du bassin versant des Horsens Fjord au Danemark (Figure 76).

La décroissance de fluorescence observée peut ne pas être uniquement issue de processus de dilutions mais est également probablement liée aux transformations subies par la MOD lors de son transport.

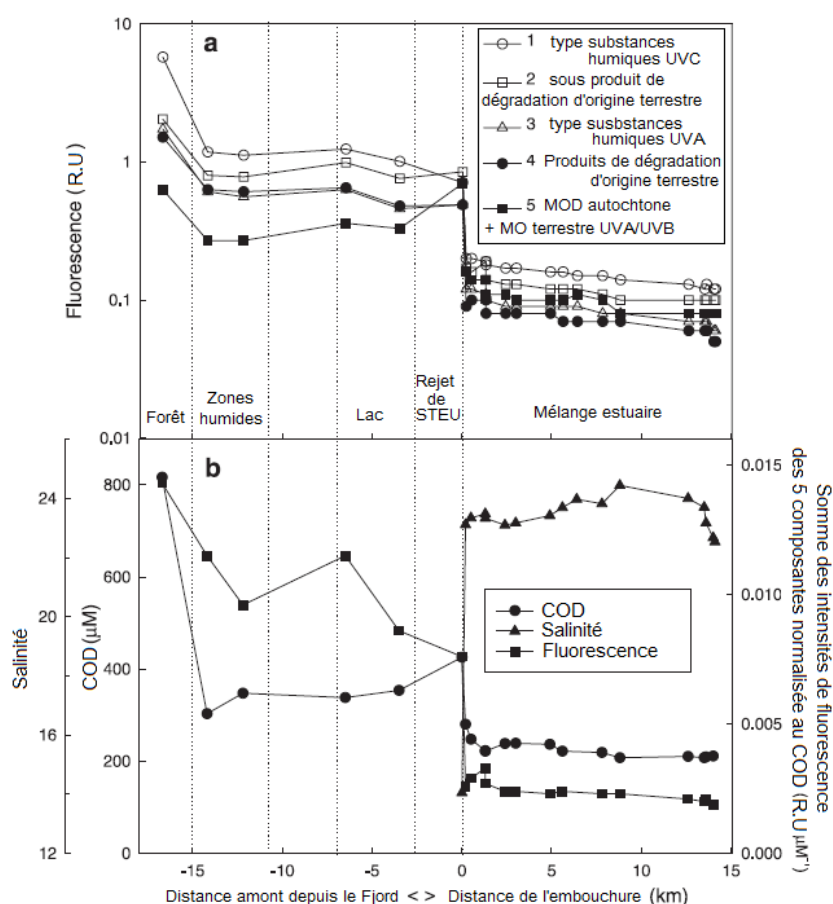


Figure 76 : Exemple du devenir de la MOD fluorescente et de ses modifications de compositions dans le bassin versant des Horsens Fjord (d'après Stedmon et al., 2003)

En effet, une des principales transformations de la MOD de type substances humiques terrigènes se produit par dégradation (Obernosterer et Benner, 2004). La composition de la MOD ainsi que

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

sa fluorescence, sont alors dépendantes de sa proximité à la source ainsi que de son historique d'exposition aux différents processus de dégradation naturelle se produisant au cours de son transport dans les systèmes aquatiques (Jiang et al., 2008).

On notera également que la MOD exportée d'un système devient la MOD entrante du système suivant (Sinsabaugh et Findlay, 2003).

Après l'étude des modifications des propriétés de la MOD de sa source à l'estuaire, de nombreuses études ont été centrées sur l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence dans les zones estuariennes ainsi que dans les milieux marins (Coble, 1996 ; Parlanti et al., 2002 ; Clark et al., 2002 ; Jiang et al., 2008 ; Yamashita et Tanoue, 2003 ; Kowalczyk et al., 2010 ; Guo et al., 2010). On y observe la présence d'un mélange de composés fluorescents de type protéique (T et B) et de substances humiques marines (M) caractéristiques de l'activité bactérienne locale et de la production de MOD marine (Coble, 1996 ; Parlanti et al., 2000 ; Kowalczyk et al., 2009). Il reste important de souligner que les composés de type tryptophane (T) sont couramment identifiés au sein des eaux sous influence anthropique, mais qu'ils sont également issus de l'activité bactérienne autochtone (Yamashita et Tanoue, 2003 ; Cammack et al., 2004). Ainsi, la signature de fluorescence des eaux marines dans les estuaires est le résultat d'un mélange de MOD d'origines allochtones et autochtones.

1.1.2. Caractérisation de la variabilité temporelle de la MOD par spectrométrie de fluorescence

Les quantités et qualités de MOD des eaux naturelles peuvent être sujettes à des variations temporelles d'échelles diverses. Celles-ci peuvent être observées sur de courtes périodes (événements orageux, hausses de températures, etc.) ou encore pour des variations à l'échelle de la saison pour des dynamiques de MOD propres au bassin versant étudié.

Le suivi de l'évolution de la MOD fluorescente dans les eaux de surfaces lors d'événements pluvieux a été réalisé par différentes études (Fellman et al., 2009 ; Inamdar et al., 2011). L'ensemble de celles-ci mettent en évidence un phénomène similaire. L'intensité de fluorescence des composés de type protéique (tyrosine et tryptophane) présents dans le milieu aquatique décroît par dilution avec l'eau de ruissellement enrichie en substances humiques d'origine allochtone apportées par les sols. Carstea et al., (2009), ont reporté une augmentation des intensités de fluorescence des pics A ($\lambda_{ex-em} = 220 - 265/400 - 500$ nm) et C ($\lambda_{ex-em} = 300 - 370/380 - 475$ nm), tous deux liés aux composés de type substances humiques, lors d'événements pluvieux dans la rivière urbaine de Bourn Brook au Royaume-Uni. Stedmon et Cory., (2014) ont également observé que la qualité et les caractéristiques de la MOD terrestre exportée par temps de pluie étaient fonction de l'activité microbienne des sols et du temps de contact entre les eaux de pluie et les sols.

L'étude d'Inamdar et al., (2011) souligne que les variations de qualité de la MOD fluorescente des eaux de surfaces, pour différents événements pluvieux, sont le résultat de multiples facteurs tels que l'intensité de l'événement pluvieux, les dynamiques d'écoulements hydrologiques dans la zone étudiée ou encore la saison à laquelle l'étude est réalisée.

Inamdar et al., (2011) ont observé sur trois ans (2008 - 2010) la MOD fluorescente des eaux de surface d'un bassin versant forestier dans le comté de Cecil au Maryland (États-Unis). Par temps de pluie, ils ont observé que la MOD fluorescente des eaux de surfaces présentait une signature de type humique/aromatique. À l'inverse en période de basses eaux, un pourcentage plus important de composés de type protéique était observé. Les apports des composés de type

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

substances humiques ont été attribués à des contributions importantes du ruissellement en provenance des zones d'écoulements superficielles, des végétaux décomposés, de la lixiviation de la litière et des écoulements de subsurface. À l'inverse, en période de basses eaux, les eaux de surface du bassin versant étudié semblent régulées par des apports de sources d'eaux souterraines et de la zone hyporhéique.

Cependant, Inamdar et al., (2011) ont observé au cours d'un événement pluvieux d'automne survenu après une sécheresse, l'augmentation des composés fluorescents de type protéique dans les eaux de surfaces. Deux facteurs peuvent expliquer ce phénomène : l'occurrence de faibles taux de dilutions des eaux de surfaces (faibles pluies/ruissellements) et/ou l'apport de MOD labile riche en composés fluorescents de type protéique issus d'une accumulation/production dans les sols du bassin du versant lors de la période sèche.

En effet, Borken et Matzner, (2009) ont démontré que de longues périodes sèches pouvaient favoriser les processus de fragmentation de la MO dans les sols superficiels et générer de la MO labile qui pourrait être potentiellement emportée en cas de ruissellement. Une autre étude de Wong et Williams (2010), réalisée dans les eaux de surface de la rivière Speed (Ontario, Canada) présente également un fort signal de MOD fluorescente de type protéique en automne, associé à l'apport de carbohydrates et de protéines issues du ruissellement sur la litière composée de feuilles fraîchement tombées.

Outre les apports ponctuels de MOD d'origine terrestre (allochtone) liés à la pluviométrie, les caractéristiques de la MOD des eaux de surface peuvent également être influencées par les processus de transformation *in situ* (biodégradation - photodégradation) ou encore de production de MOD autochtone (Mopper et Schultz, 1993 ; Williams et al., 2010).

La MOD autochtone peut provenir des organismes micro et macro-hétérotrophes, des algues, microalgues et des macrophytes présents dans les eaux de surface (Bertilsson et Jones, 2003). Celle-ci est composée des émissions extracellulaires de ces organismes aquatiques et présente des variations saisonnières dans les eaux de surface en zone tempérée (Allan, 1995). En effet, une augmentation de la production de ces composés est observée dans les eaux de surfaces en été, en parallèle à l'augmentation de l'activité photosynthétique. Yamashita et al., (2011) ont mis en évidence l'augmentation de l'intensité de fluorescence d'une composante PARAFAC de type tyrosine ($\lambda_{ex-em} = 275/313$ nm) pendant l'été dans les eaux de surface de trois bassins versants forestiers, proches des montagnes Appalaches aux États-Unis.

La MOD issue de cette activité biologique est reconnue comme étant un substrat important pour les bactéries (Cole et al., 1982). Le devenir de cette MOD utilisée par les bactéries est soit une perte par minéralisation soit une incorporation dans la biomasse bactérienne afin être utilisée comme source de nutriments et d'énergie (Weiss et Simon, 1999). Ainsi les composés fluorescents de type protéique sont plus rapidement consommés qu'ils ne sont introduits dans les cours d'eau (Balcarczyk et al., 2009), alors que la MOD de type substances humique est dégradée plus lentement (Fellman et al., 2009a).

En effet, la MOD de type substances humiques d'origine terrestre allochtone est par nature, récalcitrante à la biodégradation. Cela est lié à son contenu élevé en composés de type lignine et humique ou encore à cause de leur état oxydé pouvant résulter d'une dégradation antérieure (Raymond et Bauer, 2001). Des expérimentations menées en laboratoires ont démontré que l'état d'oxydoréduction des groupements quinones, issus d'acides fulviques, changeait au long de la réduction microbienne (Scott et al., 1998, Lovley et al., 1999).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Ces études ont supposé que les groupements quinones étaient d'importants accepteurs d'électrons lors de la réduction microbienne des substances humiques. Miller et al., (2009), suggèrent que la MOD sous forme réduite est plus accessible à la dégradation microbienne que sous sa forme oxydée.

La spectrométrie de fluorescence peut permettre de définir l'état d'oxydoréduction des composés de type substances humiques inclus dans la MOD (Klapper et al., 2002 ; Cory et Mcknight 2005 ; Miller et al., 2006).

Williams et al., (2010), reportent une composante PARAFAC liée à la forme oxydée des composés de type quinone ($\lambda_{ex-em} = <250 (340)/424 \text{ nm}$) dans les eaux de surface d'un bassin versant du sud de l'Ontario (Canada). Deux autres composantes apparentées à des fluorophores de type semi-quinone ont aussi été identifiées ($\lambda_{ex-em} = 260 (360)/422 \text{ nm}$; $\lambda_{ex-em} = 280 (255 ; 445)/518 \text{ nm}$). Ces deux types de MOD sont couramment associés à une MOD labile et biodégradable. Williams et al., (2010) ont observé que les composés fluorescents de type microbien et de type semi-quinone réduite augmentaient avec le pourcentage de sols sous influence anthropique et la diminution des zones humides. Les auteurs de cette étude supposent que ces observations sont dues à l'augmentation des taux de transformations de la MOD dans les eaux en parallèle de l'augmentation de la proportion de sols agricoles dans le bassin versant.

Les processus de photodégradation peuvent également changer la position des pics de fluorescence dans les eaux de surfaces (Mostofa et al., 2005, 2010 ; Miller et al., 2009). Ces processus peuvent altérer la fluorescence des pics de type substances humiques en décalant l'intensité de fluorescence de ceux-ci vers des longueurs d'ondes plus courtes. Les composés de type protéique ou tryptophane sont moins sujets à la photodégradation que les composés de types substances humiques.

Bien que la spectrométrie de fluorescence soit largement utilisée dans les milieux récepteurs, le suivi des variations de fluorescence de la MOD à l'échelle de la journée par cette technique fait l'objet de peu d'études. Spencer et al., (2007) ont identifié des variations diurnes d'intensités de fluorescence associées aux processus photochimiques et biologiques dans la rivière San Joaquin (Californie, États-Unis). Bien que leur sonde de fluorescence *in situ* (un spectre/30 min) ne permettait d'analyser qu'un seul couple de longueurs d'ondes ($\lambda_{ex-em} = 370/460 \text{ nm}$), ils ont mis en évidence que les intensités de fluorescences des composés de type substances humiques étaient maximales le matin et minimales aux couchers du soleil.

De façon similaire, Carstea et al., (2010), ont réalisé un suivi en ligne sur 10 jours en août 2009 de la MOD fluorescente dans la rivière urbaine de Bourn Brook au Royaume-Uni (un spectre EEM/3min, $n = 2597$). Les auteurs de cette étude ont également observé pour les pics de fluorescence T1, T2, A et C, d'importantes intensités de fluorescence et une forte variabilité pendant la journée. À l'inverse, pendant la nuit, de plus faibles intensités de fluorescences ainsi qu'une faible variabilité sont mesurées. Le suivi de la MOD en ligne des qualités et quantités de MOD par fluorescence dans les milieux naturels sur de faibles échelles de temps présente l'intérêt de pouvoir capturer les variations issues d'événements rapides qui ne pourraient pas être mesurés pour des intervalles de mesures plus importants (Khamis et al., 2015).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

1.2. La spectrométrie de fluorescence 3D : outil d’investigation des apports de MOD d’origine anthropique dans les milieux récepteurs

Les effluents/rejets de stations d’épuration présentent une composante importante en acides aminés aromatiques (phénylalanine, tyrosine, tryptophane) et en produits aromatiques recondensés de type mélanoidines (Dignac et al., 2000). Ceux-ci présentent ainsi des caractéristiques communes avec la MOD naturelle d’origine bactérienne (McKnight et al., 2001 ; Quaranta et al., 2012), tout en contenant une quantité importante d’acides humiques et fulviques (Chen et al., 2003). Ainsi, comme référencé dans la partie A.I.1, les intensités de fluorescences observées dans les eaux de rejets de STEU sont en général localisées dans les zones des composés de type substances humiques et protéiques (Rioped et al., 2014).

Dans le milieu récepteur, il est possible d’observer une différence de composition spectrale de la MOD entre l’amont et l’aval d’un rejet de station d’épuration ou d’un déversoir d’orage. En effet, des bandes de fluorescence associées à des composés de type protéique (tyrosine et tryptophane) apparaissent en plus des bandes associées à des substances humiques (A et C) déjà présentes dans les eaux naturelles (Baker et al., 2001-2003-2004 ; Carstea et al., 2009 ; Quaranta et al., 2012 ; Mostofa et al., 2010 ; Knapik et al., 2014). Le suivi de la fluorescence des composés de type tryptophane (T) peut alors servir de traceur de la contamination et de la pollution des eaux naturelles par des rejets domestiques (Galapate et al., 1998 ; Reynolds, 2003 ; Zhou et al., 2016). Ce genre de typologie spectrale est cependant caractéristique des eaux de rejets des STEU traitant principalement des eaux usées domestiques. En effet, la signature spectrale d’effluent de STEU peut néanmoins différer en fonction de la présence d’industries reliées au réseau d’assainissement. Les typologies spectrales et localisations des pics de fluorescence des différents composés d’origine anthropique issus des eaux industrielles et domestiques sont présentées dans la partie A-I.1.

Outre le suivi des potentiels impacts des rejets de STEU sur le milieu récepteur, le suivi de la signature spectrale de la MOD des eaux naturelles présente aussi un intérêt clef pour les gestionnaires d’usines de potabilisation. En effet, un contrôle efficace de la qualité/quantité de la MOD des eaux de prélèvements (lacs/nappes/rivières/bassins de rétention) et de son potentiel de traitabilité pourrait être effectué via l’utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D. Ce fut l’objet de l’étude réalisée par Peleato et al., (2015), soulignant la nécessité d’utiliser des systèmes de détection en temps réel de la qualité des eaux de prélèvements afin de mieux anticiper la traitabilité de la MO et d’éviter la survenue nombreux dysfonctionnements de la filière de potabilisation. L’étude réalisée par Zhou et al., (2016), illustre l’application de la spectrométrie de fluorescence 3D comme outil d’identification des sources de composés fluorescents de type protéique ($\lambda_{ex-em} = 275/342$ nm) observés dans le lac Qiandao (Chine) dont les eaux sont utilisées pour les usines de potabilisation. L’utilisation de cette technique a ainsi permis, après analyse des différents affluents du lac, d’identifier la rivière Xin’an-jiang comme source d’eau fortement impactée par les rejets de STEU des différentes villes localisées sur son bassin versant.

Une identification des sources de MO par spectrométrie de fluorescence peut ainsi permettre d’améliorer la gestion des eaux dans le cas de contaminations d’origine anthropique. Ce type d’application peut servir à mettre en évidence des épisodes de pollutions des eaux de surfaces.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

1.3. Corrélations entre les mesures de fluorescence et les paramètres globaux dans les eaux de surfaces

Tout comme pour les eaux de STEU, la concentration en COD, la DCO et la DBO₅ sont des paramètres couramment utilisés pour définir la qualité des eaux de surfaces. Néanmoins, certains d’entre eux (DBO₅, DCO) sont difficilement mesurables *in situ* et leur temps d’analyse ne permet pas d’alerter rapidement les gestionnaires des milieux naturels et d’usine de potabilisation en cas d’épisode de pollution des eaux de surfaces. Seul l’état de l’art des relations entre la fluorescence et les paramètres globaux dans les cours d’eaux de surface sera présenté ici.

1.3.1. Prédiction de la concentration en carbone organique dissous

Le carbone organique dissous (COD) joue un rôle important dans les eaux surface : il est une source d’énergie pour les organismes hétérotrophes (Raymond et Bauer, 2000), il protège les organismes vivants du rayonnement UV (Morris et al., 1995) et il affecte la biodisponibilité des métaux (Pernet-coudrier, 2008 ; Matar, 2012). Néanmoins, d’importantes concentrations en COD peuvent également diminuer la qualité des eaux potables produites, en causant une augmentation du potentiel de formation des trihalométhanes lors du processus de potabilisation des eaux (Hur et al., 2014). De larges variations de COD peuvent être observées lors d’épisodes pluvieux qu’un suivi à pas de temps fin permettrait de mieux quantifier (Jollymore et al., 2012). Le suivi des concentrations en COD dans les eaux naturelles représente un élément clef pour les usines de potabilisations. Des méthodes de suivi *in situ* tel que la spectrométrie de fluorescence 3D permettraient de suivre ces variations. Le Tableau 16 présente un exemple de cette application pour différents bassins versants.

Tableau 16 : Exemples de corrélations entre la [COD] et des intensités de fluorescence dans les cours d’eaux de surface

Echantillon	Ex/Em (nm)	Localisation	Suivi	n	r ²	Référence
Rivières en zone forestière	370/460 (≈ pic C)	Rivières Sleepers (Vermont, Etats-Unis)	Sonde <i>in-situ</i> (21/03/09-13/05/09) Période fonte des neiges	67	0,870***	Pellerin et al., 2012
	325/470 (≈ pic C)	Rivières en zone forestières (Corée du Sud)	Sonde <i>in situ</i> 1 spectre/Heure 3 événements pluvieux 27–28/10/12 10–11/11/12 23–24/04/13	40	0,950***	Lee et al., 2015
Rivière en zone agricole	370/460 (≈ pic C)	Bassin versant Willow Slough (Californie)	Sonde <i>in situ</i> 1 mois 15/02/08-18/03/08 1 pluie	30	0,960***	Saraceno et al., 2009
Rivière avec gradient d’urbanisation	230-275/310 (Pic B)	6 sites - Rivière Iguassu (Brésil)	Laboratoire Ponctuel : 4 été, 2 printemps, 1 automne et 3 Hiver	64	0,540***	Knapik et al., 2014
	230/350 (Pic T2)				0,530***	

*** p<0,0001

Selon l’occupation des sols, différents pics de fluorescences sont associés aux concentrations de COD mesurées dans les cours d’eaux de surfaces. Ainsi, les suivis réalisés en zone forestière tels que les études de Pellerin et al., (2012) et Lee et al., (2015) présentent des relations significatives entre les composés de type substances humiques (pic C) et la concentration en COD.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

A l’inverse, un bassin versant sous influence anthropique pourra présenter une concentration en COD reliée aux composés de type protéique (pic T, B) induite par les différents apports de rejets de STEU (Knapik et al., 2014). Ainsi, on notera que la validité de ces relations est dépendante des variations qualitatives de la MOD des cours d’eaux pouvant survenir après un épisode de temps de pluie, lors d’épisodes de crue (Lee et al., 2015) ou encore suite à la présence de rejet de STEU.

1.3.2. Prédiction de la demande chimique en oxygène

La demande chimique en oxygène (DCO) est définie comme étant la mesure de la quantité d’oxygène nécessaire pour oxyder l’ensemble des composés oxydables (matière organique et inorganique, organismes vivants) dans les conditions opératoires du test, c’est-à-dire sous l’action du dichromate de potassium, en milieu acide, à chaud en deux heures.

L’utilisation de cette méthode semble menacée par la mise en application de la réglementation REACH (CE 1907/2006). En effet, l’utilisation et la vente de dichromate de potassium devraient être interdites à partir du 21/09/17 suite à la classification « cancérigène, mutagène et reprotoxique » de ce produit. Cela illustre la nécessité de disposer d’une méthodologie alternative de la mesure de la DCO dans les eaux usées.

Néanmoins, une des limites de la mesure de la DCO est son incapacité à différencier la MO biodégradable de la MO biologiquement inerte. D’autres limites majeures sont également à mettre en évidence telles que l’impossibilité d’utiliser cette technique *in situ* ne permettant pas d’anticiper rapidement les variations de qualité et quantité de MO présente dans les eaux de surface. Ce test nécessite deux heures pour être réalisé, ce qui ne permet pas de réagir rapidement en cas de pollutions importantes des eaux des cours d’eaux de surface. Le développement de méthodes de mesures rapides, implémentables *in situ* et pouvant se substituer à la mesure de la DCO, présente un intérêt central pour de nombreux gestionnaires des milieux aquatiques. La spectrométrie de fluorescence pourrait être utilisée comme une méthode de mesure de la DCO dans les eaux de surface. Le Tableau 17 présente des exemples de corrélations entre les mesures de fluorescence et de DCO dans les eaux de surfaces.

Tableau 17 : Exemples de corrélations entre la DCO et des intensités de fluorescence dans les cours d’eaux de surface

Echantillon	Ex/Em (nm)	Localisation	Suivi	n	r ²	Référence
Rivière avec gradient d’urbanisation	230-275/310 (Pic B) 230/350 (Pic T ₂) 300–500/400–500(Pic C)	6 sites Rivière Iguassu (Brésil)	Ponctuel : 4 été 2 printemps 1 automne 3 Hiver	60	0,551*** 0,559*** 0,502***	Knapik et al., 2014
Rivière urbaine Amont/Aval STEU	C3 270/348 C1 250 nm/405 C2 250-350/450	3 sites Rivière Gap (Corée du Sud)	Ponctuel: 15/09/05 18/10/05	36	0,977*** 0,967*** 0,977***	Hur et al., 2012

Hur et al., 2012 et Knapick et al., 2014, ont étudié le potentiel d’application de la spectrométrie de fluorescence pour mesurer la DCO dans des eaux de surfaces sous pressions urbaine. Toutes les deux ont obtenu des relations significatives entre la DCO et les pics de fluorescence de types substances humiques et protéique. Le fait que la DCO est liée à des intensités de fluorescence de différents types de MOD peut être expliqué par la présence d’un gradient d’urbanisation.

Les corrélations obtenues par Hur et al., (2012) sont plus importantes que celles observées par Knapick et al., (2014). Cela peut être dû au fait que cette étude ne contient que deux jours de prélèvement réalisés à la même saison, alors que celle de Knapick et al., (2014) couvre toutes les

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

saisons avec donc une qualité de MOD qui évolue potentiellement fortement dans le temps ce qui peut contribuer à dégrader la corrélation obtenue.

1.3.3. Prédiction de la demande biochimique en oxygène

La demande biochimique en oxygène (DBO) est la quantité d’oxygène consommée sur une période de 5 jours par les microorganismes pour biodégrader la matière organique contenue dans l’échantillon (Thomas et al., 2007). La fraction biodégradable de la MOD est identifiée comme la portion de la MOD qui peut être oxydée par les microorganismes (Servais et al., 1989). Elle est généralement réalisée en 5 jours, on parle ainsi de DBO₅. Ce paramètre est souvent utilisé dans les eaux de surfaces pour obtenir une indication de la quantité de dioxygène potentiellement consommée en cas d’épisodes de pollution organiques. En effet, un apport élevé de MO pourrait induire des diminutions d’oxygène disponible causant alors des mortalités piscicoles.

La mesure de la DBO₅ n’est pas réalisable *in situ*, notamment à cause de la durée de mesure nécessitant 5 jours (Bourgeois et al., 2001 ; Nataraja et al., 2006 ; Liu et al., 2011 ; Jouanneau et al., 2010). De plus, la mesure de la DBO₅ semble également être inhibée par la présence de métaux lourds et de substances toxiques (Hur et al., 2008). Ainsi, le développement de nouvelles méthodes de mesure *in situ* de la biodégradabilité de la MOD s’avère indispensable. Le Tableau 18 présente des exemples de corrélations entre la DBO₅ et différents pics de fluorescence.

Tableau 18 : Exemple de corrélations entre la DBO et des mesures d’intensités de fluorescence dans les eaux de surfaces

Echantillon	Ex/Em (nm)	Localisation	Suivi	n	r ²	Référence
Bassin versant avec gradient d’urbanisation	220/350 (T ₂)	62 sites bassin versant Tyne, Angleterre	Ponctuel : 1/2 mois mai 2002 - mai 2003	434	0,850***	Baker et Inverarity, 2004
	230-275/310 (Pic B) 230/350 (Pic T ₂) 290/350 (Pic T1) 230/400-500 (Pic A) 300-500/400-500 (Pic C)	6 sites - Rivière Iguassu, (Brésil)	Ponctuel : 4 été 2 printemps 1 automne 3 Hiver	57	0,732*** 0,756*** 0,695*** 0,552*** 0,671***	Knapik et al., 2014
Rivière urbaine	280/350 (Pic T1) 225-237/340-381 (Pic T2)	Rivières du sud-ouest de l’Angleterre	Ponctuel : 1/mois mars 2005 - février 2006	124	0,612*** 0,532***	Hudson et al., 2008
Rivière urbaine Amont/Aval STEU	C3 270/348 C2 250-350/450 C1 250/405	3 sites Rivière Gap (Corée du Sud)	Ponctuel : 25/09/05 18/10/05	36	0,977*** 0,967*** 0,977***	Hur et al., 2012

Il est considéré que l’intensité de fluorescence mesurée dans la zone des composés de type tryptophane pouvait être un traceur de l’activité microbienne. Comme la DBO₅ est un test basé sur mesure de la charge polluante, des corrélations entre les intensités de fluorescence de type tryptophane et la mesure de DBO₅ dans les eaux de surfaces soumises à des impacts d’origine anthropiques sont observées. L’intensité de fluorescence de ce type de composés est potentiellement issue du substrat biodisponible ou encore est produit par l’action microbienne lorsque le substrat organique biodisponible est utilisé (Hudson et al., 2008).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

1.4. Conclusions bibliographiques

La spectrométrie de fluorescence est un outil relativement simple d'utilisation de plus en plus utilisé dans les études portant sur la matière organique des milieux naturels. Le couplage de cet outil avec l'algorithme de décomposition PARAFAC apporte une étude plus fine du signal de fluorescence de la MOD et permet d'observer avec plus de finesse les caractéristiques de la MOD. Cet outil est assez sensible pour différencier des MOD d'origines autochtones et allochtones, mais également pour différencier la MOD anthropique (ex : rejets de STEU) de la MOD naturelle.

Outre sa capacité à distinguer l'origine de la MOD en présence, cette technique permet de suivre ses évolutions spatio-temporelles. Il est ainsi possible de suivre l'impact des modifications de contribution hydrologiques, de débits, de saison, ou encore d'occupation des sols sur la qualité et la quantité de MOD des milieux aquatiques.

Les études réalisant des suivis *in situ* et hautes fréquences de la MOD par spectrométrie de fluorescence sont rares. Certaines études ont également exploré le potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence pour la prédiction de paramètres usuels de suivi de la qualité de la MOD dans les milieux récepteurs (DCO, DBO₅, COD). Le choix des longueurs d'ondes sélectionnées pour les sondes de suivi représente un enjeu majeur dans la mise en place de ce type d'approche. En effet, la qualité du modèle de prédiction découlant de ces longueurs d'ondes en est dépendante.

L'obtention rapide de ces informations permettra aux gestionnaires de stations de potabilisation de mieux suivre les variations de MOD dans les eaux de prélèvements pour optimiser l'efficacité de traitement des stations de potabilisation. Cela leur permettra ainsi de diminuer le potentiel de formation des sous-produits de dégradations toxiques pour la santé.

Enfin cela permettra aux gestionnaires des milieux aquatiques d'anticiper la survenue d'épisodes de désoxygénation des milieux aquatiques causés par les rejets de STEU.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

2. Matériel et méthodes

2.1. Sites d’étude

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, 12 sites d’échantillonnages 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. Ceux-ci permettront de présenter les principales tendances de variations de qualité et quantité 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). L’occupation des sols et l’emplacement des points de prélèvements de cette étude sont présentés dans la Figure 77.

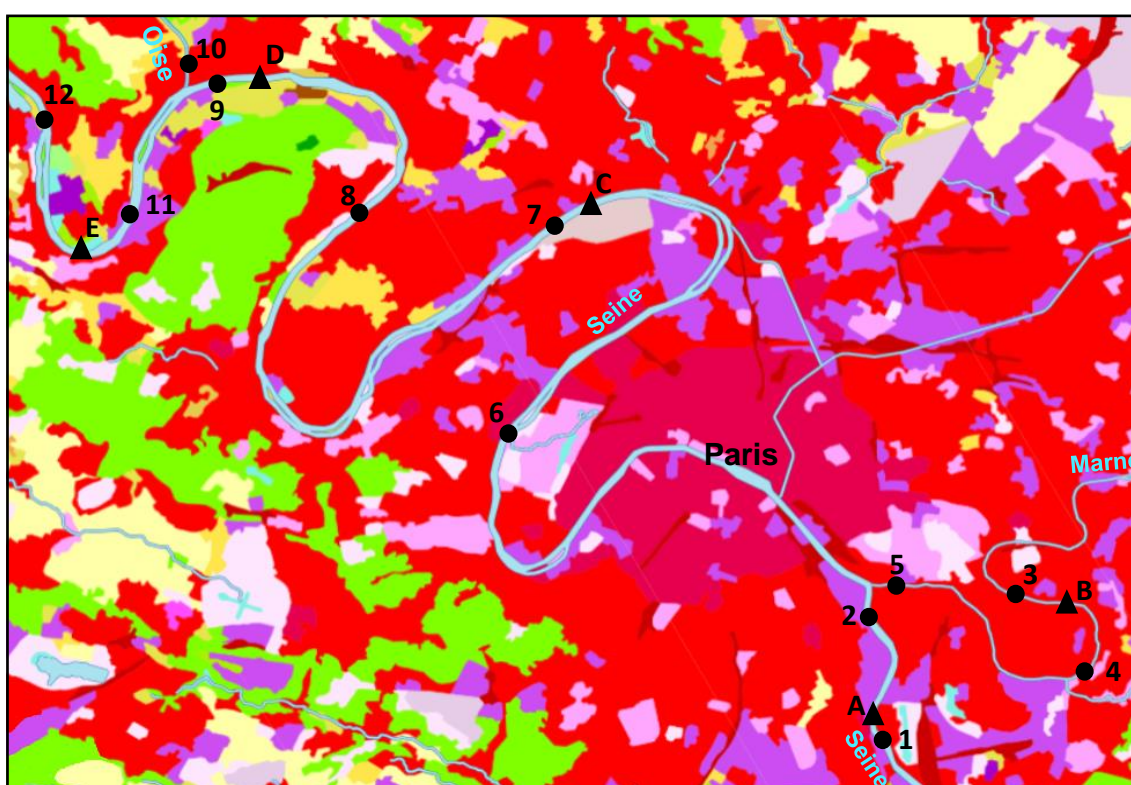


Figure 77 : Carte d’occupation des sols (source : Geoportail, land cover 2006) et des points de prélèvements amont-aval de l’agglomération parisienne dans le cadre du suivi de la MO

Légende

● Points de prélèvements

1 - Choisy

2 - Ivry

3 - Champigny-sur-Marne

4 - Chennevières-sur-Marne

5 – Alfortville

6 – Suresnes

7 – Argenteuil

8 – Sartrouville

9 - Conflans Seine

10 - Conflans Oise

11 - Poissy

12 - Triel-sur-Seine

▲ Rejets de STEU

A - Seine Amont

(600 000 m³.j⁻¹)

B - Marne Aval

(75 000 m³.j⁻¹)

C - Seine Centre

(240 000 m³.j⁻¹)

D - Seine Aval

(1 700 000 m³.j⁻¹)

E - Seine Grésillons

(300 000 m³.j⁻¹)

Occupation des sols

■ Tissu urbain discontinu

■ Tissu urbain continu

■ Unité commerciale

ou industrielle

■ Zone artificielle,

végétalisée/non agricole

■ Forêt mixte

■ Terres arables/agricoles

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

La région métropolitaine de Paris comprend une zone terrestre de 17 174 km² avec une population d'environ 12,5 millions d'habitants (statistiques 2013, INSEE – Institut national de la statistique et des études économiques). L'agglomération parisienne est plus petite avec 2,845 km² et comporte 10,5 millions d'habitants. Celle-ci comporte une occupation des sols mélangeant tissus urbains discontinus et continus comme l'illustre la Figure 77. En outre, la zone étudiée comporte 4 STEU traitant l'ensemble des eaux usées parisiennes (représentant un volume total de 2 840 000 m³.j⁻¹ et compris entre 300 000 à 1 700 000 m³.j⁻¹ par STEU) qui se déversent dans la Seine ($\approx 20 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Ainsi, cette zone est représentative d'une zone fortement anthropisée sous l'effet d'une très forte pression urbaine.

Étant donnée les distances à couvrir pour réaliser le suivi hebdomadaire, les prélèvements ont été effectués sur plusieurs jours. Les sites à l'amont de Paris, en Seine et en Marne, ont été prélevés tous les mardis (une semaine sur deux pour Chennevières et Champigny). Les sites à l'aval de Paris, en Seine et en Oise ont fait l'objet d'un prélèvement tous les mercredis. Seuls les sites de Suresnes et Argenteuil (aval de Paris) ont fait l'objet de prélèvements les lundis. De plus, pour chaque localisation, les prélèvements ont été réalisés au milieu d'un pont. Dans tous les cas, les échantillons sont filtrés moins de 3h après leurs prélèvements, au laboratoire de la DIE du SIAAP, avec des filtres en fibre de verre d'une porosité de 0,7 μm (GF/F, whatman®) ayant été préalablement grillés à 500°C pendant 5h. Ces prélèvements sont conservés à l'obscurité au frais (4°C). Les analyses des paramètres globaux et optiques (Spectroscopie UV-visible et Spectrométrie de fluorescence 3D) sont réalisées le jour même en parallèle afin de limiter l'évolution des échantillons après le prélèvement.

Ain de pouvoir dresser un tableau des sources de MOD (qualité et quantité) en amont de Paris, le suivi annuel des sites de suivi localisés le plus en amont de chacun des cours d'eau sera présenté dans ce manuscrit. Le choix de ces sites a été motivé par la présence d'une MOD moins impactée par l'ensemble des rejets de STEU présent dans la zone étudiée. Les sites d'Alfortville (Marne), Choisy (Seine) et Conflans-Sainte-Honorine (Oise) ont été retenus pour cette approche.

En Marne, le site d'Alfortville a été retenu (et non Champigny et Chennevières) en raison de la fréquence hebdomadaire des prélèvements effectués qui permettent un meilleur suivi des évolutions de la MOD. Les sites de Champigny et de Chennevières n'ont été échantillonnés qu'une semaine sur deux, à l'inverse du site d'Alfortville.

Le site d'Alfortville intègre les impacts urbains dus aux STEU situées dans le bassin versant de la Marne, il s'agit notamment :

- de la STEU de *Marne Aval* (75 000 m³.j⁻¹) ;
- des autres STEU se déversant en Marne de l'agglomération parisienne entre *Marne aval* et Château-Thierry (111 740 m³.j⁻¹) ;
- des STEU se déversant en Marne localisées en amont de l'agglomération parisienne entre Château-Thierry et Chaumont-Chamarandes-Coignes (61 360 m³.j⁻¹).

Le site de Choisy sur la Seine intègre les impacts urbains dus aux STEU situées dans le bassin versant de la Seine, il s'agit notamment :

- des STEU se déversant en Seine en amont de ce point localisées dans l'agglomération parisiennes jusqu'à Montereau-Fault-Yonne (156 000 m³.j⁻¹) ;
- des STEU situées en amont de l'agglomération parisienne de Montereau à Troyes (83 000 m³.j⁻¹).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Ces deux sites, d’Alfortville et de Choisy, en amont de l’agglomération parisienne intègrent donc respectivement des rejets urbains qui représentent $248\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et $239\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ce qui est très inférieur aux rejets urbains observés en aval dans l’agglomération parisienne et qui représentent un volume total de $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$.

Enfin, dans le cadre de l’étude de l’évolution de la signature de fluorescence de la MOD entre l’amont et l’aval de Paris, un point « fictif » représentant la Seine à l’amont de Paris a été reconstitué en combinant les sites d’Alfortville en Marne et de Choisy en Seine selon leur débit respectif. Le choix du site de Choisy permet de ne pas prendre en compte l’impact potentiellement élevé de la STEU *Seine Amont* ($600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) localisé en aval du point de « Choisy ».

Ce point fictif appelé dans la suite du document « Amont de Paris » intègre donc les impacts cumulés d’Alfortville et de Choisy soit $487\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. Cela est faible (19 %) comparé aux apports de l’agglomération parisienne en aval de ce point qui représentent $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. Nous pouvons donc considérer que ce point est sous pression urbaine modérée comparée aux deux points situés en aval.

Les paramètres globaux ainsi que les données de fluorescence de ce point fictif ont été calculés à partir de ce qui a été obtenu expérimentalement pour Choisy et Alfortville en tenant compte de leurs débits respectifs.

Les caractéristiques de la MOD en ce point fictif en amont de la Seine seront ensuite comparées à la MOD en Seine observée en l’aval immédiat de Paris à Sartrouville (aval des STEU *Seine Amont* $600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et *Seine Centre* $240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et Conflans-Sainte-Honorine (aval STEU *Seine Aval* $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ainsi que des deux précédentes) afin caractériser l’impact des rejets de l’agglomération parisienne sur la qualité et la quantité de MOD.

2.2. Paramètres globaux

Les mesures de COD ont été réalisées par le laboratoire COFRAC de la DIE de Colombes selon le protocole d’analyse des paramètres défini dans la partie A-II.1.1.2.

➤ Débits de la Marne, la Seine et l’Oise

Les mesures de débits ont été obtenues via l’utilisation de la base de données « Banque Hydro » (www.hydro.eaufrance.fr) consultée le 05/02/17. Le Tableau 19 présente les stations sélectionnées pour le suivi des débits pour la Marne et Seine ainsi que leur coordonnées de géolocalisation.

Tableau 19 : Caractéristiques des stations de suivi de débits en Marne, Seine et Oise (source : Banque Hydro)

Cour d’eau	Nom	Code station	Bassin versant (km ²)	Localisation	
				X (m)	Y (m)
Marne	Créteil	H5841070	12816	609585	2423000
Seine	Alfortville	H4340020	30800	605979	2420343
	Pont Austerlitz	H5920014	43800	602130	2427440

Les débits de l’Oise ont été modélisés via le modèle Cawaqs (décrit dans la thèse de Labarthe, 2016) en raison de l’absence de station de mesures du débit à proximité du site de prélèvement de Conflans-Sainte-Honorine. La modélisation a été réalisée par Fulvia Baratelli (Centre géosciences des Mines ParisTech).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

➤ Décomposition des débits de la Marne, la Seine et l'Oise

La décomposition des débits des trois cours d'eaux a été obtenue via l'utilisation du filtre de Chapman (également réalisée par Fulvia Baratelli). Cette méthode émet l'hypothèse d'une relation linéaire entre l'emmagasinement et la contribution des écoulements souterrains au débit des cours d'eau durant la période de récession. Cette relation peut être déduite de l'équation de Darcy en 1 dimension pour un aquifère confiné d'épaisseur constante (Chapman, 1999). Dans ces conditions, le débit en rivière durant la période de récession s'exprime de la manière suivante :

$$q_{out}(t) = q_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Avec : $q_{out}(t)$ le débit en rivière durant la période de récession, q_0 le débit de la rivière au pic de crue, τ le temps de retour du stock en aquifère et $\alpha = e^{-\frac{t}{\tau}}$ le paramètre de récession.

Le filtre de Chapman respecte cette équation durant la période de récession, et suppose que durant cette période l'ensemble du débit en rivière est fourni par l'aquifère. Lors des événements pluvieux, Chapman (1996) propose la formulation suivante pour exprimer le flux de base :

$$bf(t) = \alpha * bf(t - 1) + (1 - \alpha) * hf(t)$$

Avec : $bf(t)$ le flux de base en $m^3.s^{-1}$, α le paramètre de récession en T^{-1} et $hf(t)$ le ruissellement en $m^3.s^{-1}$.

Enfin, en remplaçant $hf(t)$ par le débit en rivière total le filtre de Chapman s'écrit :

$$bf(t) = \frac{\alpha}{2 - \alpha} bf(t - 1) + \frac{1 - \alpha}{2 - \alpha} q_{out}(t)$$

2.3. Mesures optiques

Les mesures, ainsi que le traitement des données d'absorbance ($Ab_{S_{254}}$, $SUVA_{254}$) et de spectrométrie de fluorescence 3D ont été réalisées de façon identique à la méthodologie décrite dans la partie A-II.1.1.2.2.2. et A-II.1.1.2.2.2.

On notera cependant que seule l'approche par composante PARAFAC a été appliquée aux données de fluorescence. L'algorithme de décomposition spectrale PARAFAC a été utilisé dans l'objectif d'identifier des composantes de fluorescence de différentes origines, pouvant présenter une évolution spatio-temporelle de la MOD sur la zone étudiée.

2.4. Approche statistique

L'ensemble des matrices de corrélations entre les différents paramètres ont été calculées à l'aide du logiciel R-Studio version 3.1.2. L'analyse des variances (ANOVA) a été utilisée pour caractériser la co-variation des différents paramètres testés. Pour chaque corrélation comportant des données normalement distribuées (test de Shapiro-Wilk), le coefficient de Pearson et de détermination ont été défini. Enfin une analyse de type « backward » a été utilisée pour identifier les modèles de régression linéaire multiple.

L'ensemble des corrélations simples obtenues sont rassemblées dans l'annexe 2.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3. Résultats et discussions

3.1. Modèle PARAFAC

3.1.1. Construction du modèle

La construction du modèle PARAFAC des eaux de surface du bassin de la Seine est basée sur le protocole de Murphy et al., (2013). Après le prétraitement des données, celles-ci sont normalisées par division de la somme de la valeur au carrée de toutes les variables (intensités de fluorescences à chaque couple de longueurs d’ondes d’excitation-émission) de l’échantillon 1.

Des modèles PARAFAC de 3 à 12 composantes ont été testés avec une contrainte de non-négativité. Le choix du nombre de composantes a été dans un premier temps basé sur le pourcentage d’explication du modèle. Plus celui-ci est important, plus le modèle est susceptible d’expliquer l’ensemble du signal de fluorescence observé. Dans le cadre de cette étude, il atteint son maximal pour le modèle à 10 composantes (99,974 %). Les modèles à 11 et 12 composantes, ne présentant aucune amélioration du pourcentage d’explication du jeu de données, ont été mis de côté. Les graphiques de « loadings » (vecteurs de la base de décomposition) d’excitation-émission des composantes de chacun des modèles testés, ont été observés afin d’écarter tous les modèles dont les « loadings » des composantes présentaient des allures dites « suspectes » (chutes abruptes, doubles pics d’émissions, décomposition incomplète, duplicatas de composantes). Cette analyse nous permet d’éliminer les modèles inférieurs à 6 composantes qui comportaient ce type de problèmes (Murphy et al., 2013).

Avant de réaliser l’étape de validation du modèle via l’approche du « split analysis », une analyse des résidus obtenus est réalisée par différence pour l’ensemble des modèles entre les spectres mesurés et modélisés. On estime que le modèle est acceptable, si les résidus observés sont inférieurs ou égaux à 5 % de l’intensité du spectre pour chaque couple de longueurs d’onde d’excitation-émission. Un exemple des différents résidus obtenus pour les modèles 6 à 10 composantes sont présentés dans les Figures 78, 79 et 80. La Figure 78 présente les résidus obtenus pour les différents modèles testés sur l’échantillon prélevé à Argenteuil le 22/07/15.

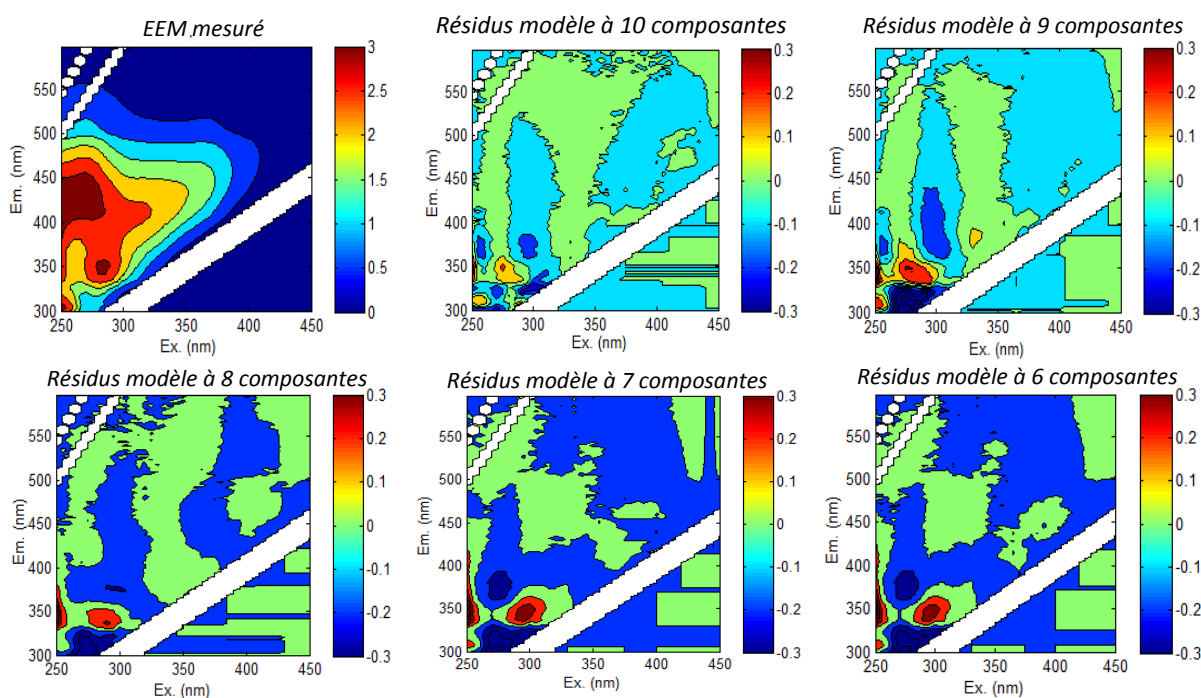


Figure 78 : Comparaison entre le spectre de fluorescence mesuré à Argenteuil le 22/07/15 et les spectres des résidus obtenus pour les différents modèles PARAFAC à n composantes

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

On remarquera la présence de résidus supérieurs à 10 % pour les modèles de 6 à 9 composantes PARAFAC, pour des composés fluorescents localisés à $\lambda_{ex-em} = 285/340$ nm. Seul le passage à 10 composantes permet d’obtenir des résidus inférieurs à 5 % de l’intensité de fluorescence mesurée. Ce type de résidu est observé pour environ 50 % des échantillons constituant le jeu de données, notamment pour les échantillons localisés en aval de Paris.

La Figure 79 présente un autre cas de résidu observé pour environ 30 % des échantillons du jeu de données. Celui-ci est principalement observé pour les échantillons prélevés en Marne. Les modèles 6 et 7 ne parviennent pas à modéliser correctement les composés fluorescents situés à $\lambda_{ex-em} = 275/430$ nm et $\lambda_{ex-em} = 275/305$ nm (résidus supérieurs à 5 %) dans la zone des composés de type protéique. Deux zones de résidus négatifs sont également observées dans la zone de fluorescence des composés de type substances humiques entre $\lambda_{ex-em} = 250 - 280/400 - 450$ nm ainsi que vers $\lambda_{ex-em} = 360 - 380/400 - 450$ nm. Seul le passage à 8 composantes permet d’améliorer la modélisation de ces zones pour des résidus inférieurs à 5 %. Cette amélioration se poursuit pour le modèle à 9 composantes pour obtenir une carte des résidus inférieurs à 3 %.

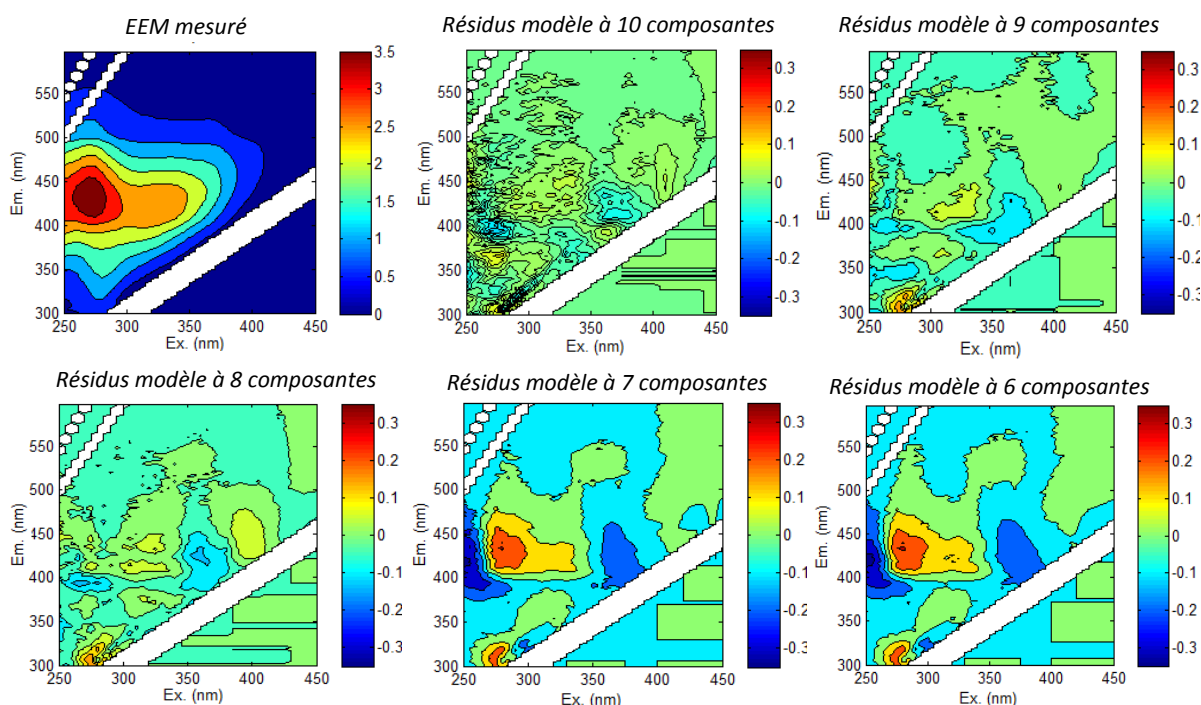


Figure 79 : Comparaison entre le spectre de fluorescence mesuré à Chennevières le 04/11/15 et les spectres des résidus obtenus pour les différents modèles PARAFAC à n composantes

La Figure 80 illustre les résidus des modèles PARAFAC de 6 à 10 composantes obtenus pour l’échantillon prélevé le 21/10/15 en Seine, à Conflans-Sainte-Honorine. Tout comme le cas d’Argenteuil (Figure 78), les composés fluorescents localisés dans la zone des composés de type protéique sont souvent difficilement modélisables. Ce type de résidu concerne 35 % du jeu de données. Pour les modèles de 6 à 9 composantes, d’importants résidus (> 10 %) sont observés pour les composés fluorescents localisés à $\lambda_{ex-em} = 260 - 275/360 - 400$ nm. Bien que les modèles 8 et 9 présentent une diminution des résidus obtenus pour cette zone, ceux-ci demeurent toujours supérieurs à 5 %. Seul le modèle à 10 composantes PARAFAC permet d’obtenir des résidus inférieurs à 5 %.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

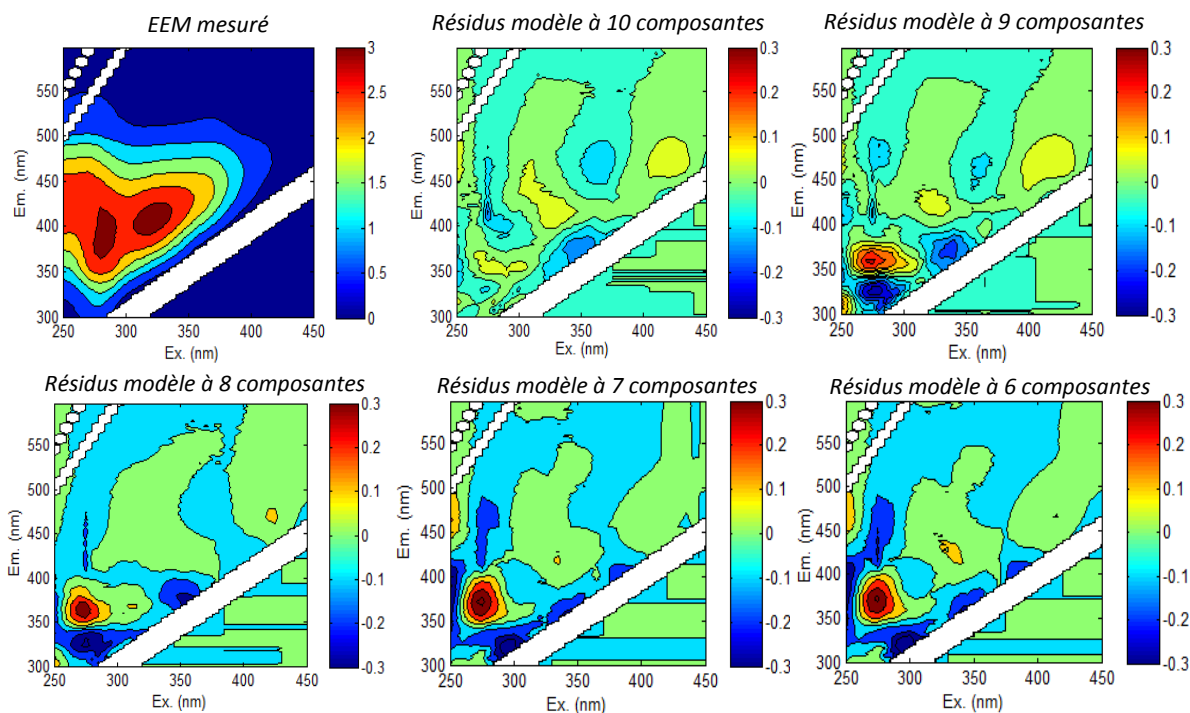


Figure 80 : Comparaison entre le spectre de fluorescence mesuré à Conflans Seine le 21/10/15 et les spectres des résidus obtenus pour les différents modèles PARAFAC à n composantes

Outre ces exemples de typologies de résidus, on observera que le modèle à 6 composantes présente des résidus supérieurs à 5 % pour l’ensemble des échantillons prélevés en Marne (Alfortville, Chennevières, Champigny) ainsi qu’en Seine à l’aval de l’agglomération parisienne (Conflans Seine/Triels-sur-Seine/Poissy). Le modèle à 7 composantes ne présente pas de diminution significative des résidus observés en comparaison avec le modèle à 6 composantes. Le modèle à 8 composantes présente une meilleure modélisation de la fluorescence des échantillons en Marne (résidus < 5 %), mais ne parvient pas à modéliser efficacement les échantillons prélevés en Seine pour l’aval de Paris. Le modèle à 9 composantes comporte lui aussi des résidus supérieurs à 5 %. Ceux-ci sont observés pour les échantillons d’eau de Seine mesurés à l’aval de la STEU de Seine Aval pendant la période de maintenance de son traitement biologique. Enfin, le modèle à 10 composantes présente des résidus inférieurs à 5 % pour l’ensemble des échantillons. L’ajout de composantes supplémentaires (modèles 11 et 12) n’apporte aucune amélioration significative des résidus observés. Ainsi le choix d’un modèle à 10 composantes a été retenu.

Après avoir réalisé une normalisation inverse du jeu de données (afin de retrouver les valeurs de fluorescence initiales), le modèle à 10 composantes a été validé via la procédure du « split analysis » selon la méthode décrite dans le tutoriel de Murphy et al., (2013). Les résultats de cette approche sont présentés ci-après.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.1.2. Composantes PARAFAC

Un modèle de 10 composantes PARAFAC a été développé pour les 12 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. Le modèle à 10 composantes obtenu est présenté ci-après dans les Figures 81 et 82 ainsi que dans le Tableau 20 rassemblant ses caractéristiques. Les composantes obtenues sont présentées dans l'ordre décroissant de l'emplacement des couples de longueurs d'ondes, des couples d'excitation-émission les plus élevés aux plus bas.

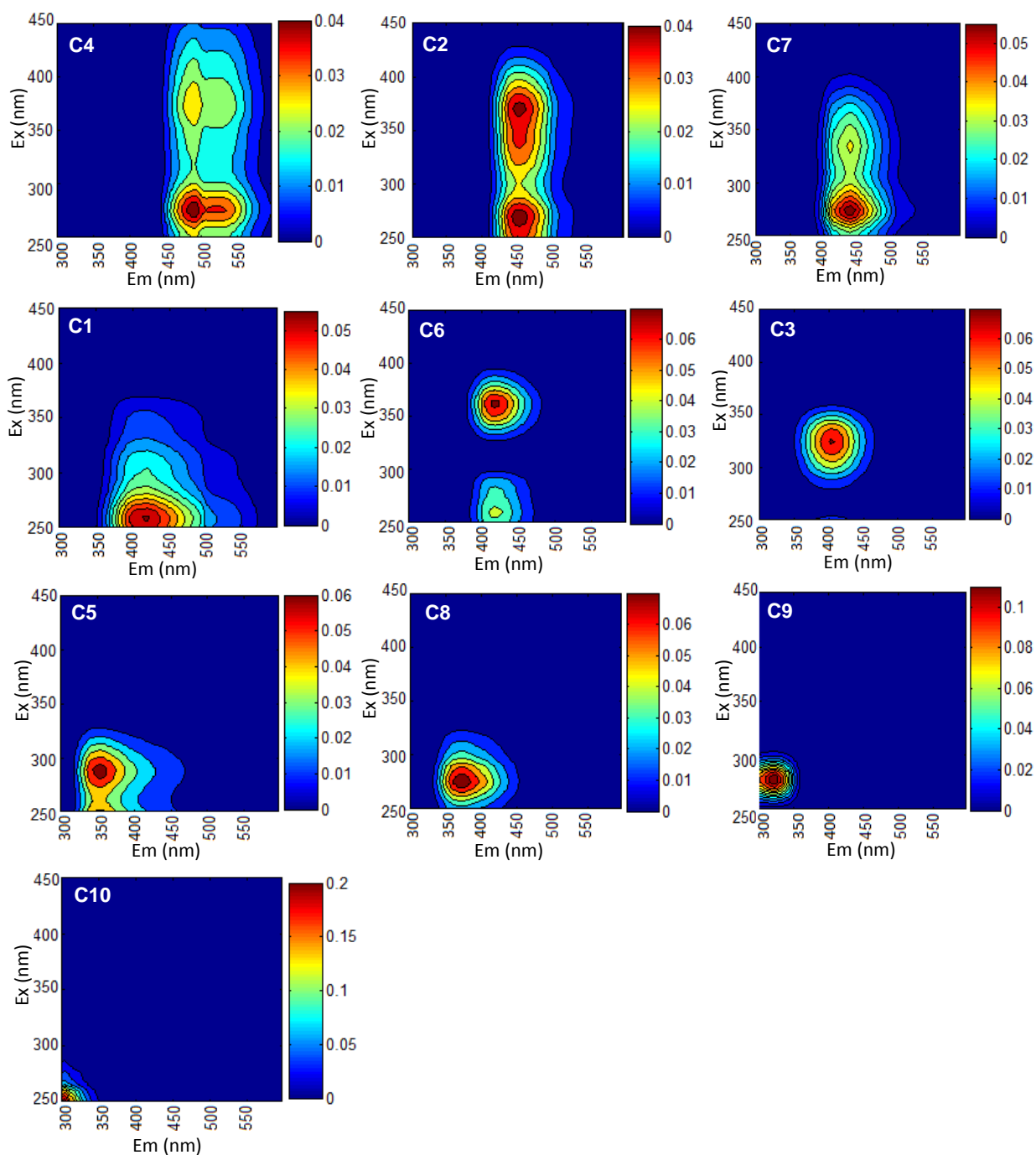


Figure 81 : Composantes PARAFAC identifiées pour l'ensemble des échantillons prélevés lors du suivi de la MOD en Seine, Marne et Oise de juillet 2015 à juin 2016

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

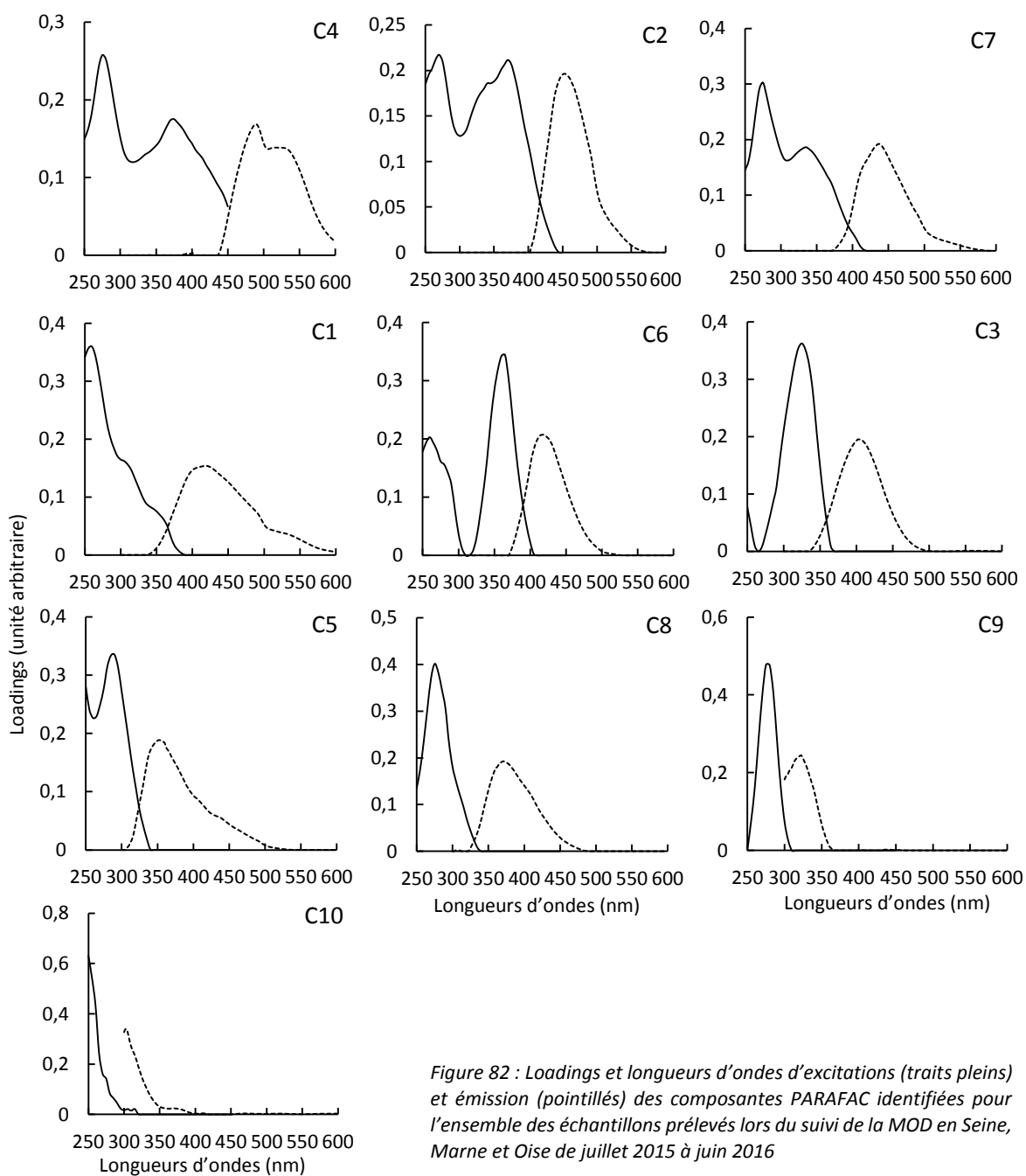


Figure 82 : Loadings et longueurs d'ondes d'excitations (traits pleins) et émission (pointillés) des composantes PARAFAC identifiées pour l'ensemble des échantillons prélevés lors du suivi de la MOD en Seine, Marne et Oise de juillet 2015 à juin 2016

Tableau 20 : Localisations et identification des composantes PARAFAC identifiées en Seine, Marne et Oise

Cette étude			Etudes similaires		
Composantes	Ex/Em (nm)	Origine supposée	Ex/Em (nm)	Origine selon les auteurs	Références
C4	275 (375)/490	Type substances humiques terrestres sous forme réduite	265 (370)/488 270 (360)/478 270 (380)/475 275 (375)/492	Substances humiques terrestres Quinone sous forme réduite/semi-quinone (SQ2) Substances humiques	Walker et al., 2009 Stedmon et al., 2003 Cory et Mcknight, 2005 P.T.Nguyen, 2014
C2	270 (370)/452	Type substances humiques terrestres sous forme oxydée (potentiellement photo réfractaires)	<250 (360)/440 <260 (340)/450 <250/450 <260/454	Substances humiques terrestres ubiquitaires issues du bassin versant Quinone sous forme oxydée Substances humiques terrestres photo réfractaires, quinone sous forme oxydée (Q2)	Stedmon et Markager, 2005 Graeber et al., 2015 Cory et Mcknight, 2005 Yamashita et al., 2010
C7	275 (335)/436	Sous-produit de dégradation des substances humiques terrestres	275 (345)/436 <250 (340)/436 270 (330)/438	Substances humiques terrestres photodégradables Syringaldéhyde issu de la dégradation de la lignine/ eaux impactées par présence forestière (MOD terrestre) Substances humiques inconnues d'origine microbienne	Lapierre et Del Giorgio.,2014 Murphy et al., 2014 P.T.Nguyen, 2014
C1	260/418	Type substances humiques terrestres type acides fulviques	<240/416 <250 (305)/412 <260 (305)/416	Substances humiques terrestres, type acides fulviques	Stedmon et al., 2003 Stedmon et Markager, 2005 Yamashita et al., 2010
C6	(260) 365/418	Humique microbien	(260) 360/422 (260) 360/424 (265) 345/420	Substances humiques issues de transformation microbiennes Issue de la dégradation microbienne de composés terrestres Quinone sous forme réduite/semi-quinone (SQ3)	Williams et al., 2010 Williams et al., 2013 Cory et Mcknight, 2005
C3	(<250) 325/402	Type substances humiques, ubiquitaires, origine anthropique + agriculture dérivé Humique microbien, issu de STEU	(<250) 320/400 325/406	Substances humiques d'origine anthropique: ou MOD issue de zones agricoles (épandage déjections animales) et photolabile	Stedmon et Markager, 2005 Yamashita et al., 2010
C5	(<250) 290/352	Tryptophane issu d'une production microbienne	290/352 (<240) 290/360	Tryptophane Protéine et tryptophane issue d'une production microbienne	Murphy et al., 2011 Graeber et al.,2012
C8	275/370	Tryptophane, issu de rejets de STEU	(<250) 270/370 275/378	Tryptophane issue production microbienne récente Tryptophane eaux brutes de STEU	Williams et al., 2010 Partie A de ce manuscrit
C9	275/320	Tryptophane	275/326 275/328	Tryptophane/protéine issu du périphyton et des lixiviats de plantes supérieures Type protéine (potentiels apports souterrains)	Yamashita et al., 2010 Kothawala et al., 2014
C10	<250/302	Tyrosine- autochtone	230/305	Autochtone qui ressemble à la tyrosine mais qui peut être sous forme libre ou combinée à des amino-acides	Coble et al., 2014

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

De par la nature complexe de la MOD, chaque composante identifiée ne représente pas un fluorophore spécifique, mais un groupement de fluorophores comportant des caractéristiques similaires. Pour ces raisons, nous utiliserons l'appellation « type » pour chaque composante identifiées.

Dans une première approche, la localisation des composantes PARAFAC a été comparée avec l'emplacement des zones de fluorescences traditionnelles (Coble 1996, Parlanti et al., 2000). Les composantes C5, C8, C9 et C10 présentent des emplacements de longueurs d'onde d'excitation-émission similaires à ceux des composés fluorescents de type protéique (pic T et B). À l'inverse, les composantes C4, C2, C7 et C1 présentent des maximums de fluorescence localisés dans la zone de fluorescence des composés de type substances humiques (pic C et A) de diverses maturités. Enfin les composantes C6 et C3 présentent un maximum de fluorescence situé dans la zone de fluorescence des composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (pic M).

Ainsi, après comparaison avec la littérature et la banque de données Open Fluor (Murphy et al., 2014, consultée le 05/02/17), les 10 composantes peuvent être classées en trois familles distinctes de composés constitutifs de la matière organique : la MOD de type substances humiques, la MOD de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et enfin, la MOD de type protéique. Les descriptions suivantes présentent les composantes en fonction de leur localisation sur le spectre de fluorescence en partant des composantes présentant les couples de longueurs d'ondes les plus élevées vers les composantes aux couples de longueurs d'ondes les plus basses.

➤ **Composantes de type substances humiques**

La composante 4 (C4) est localisée à $\lambda_{ex-em} = 275 (375)/490$ nm. Sa localisation est décalée d'environ 10 nm par rapport à la localisation des bandes α et α' , associées aux composés de type substances humiques (Parlanti et al., 2000). La thèse de Phuong Thanh Nguyen a mis en évidence une composante similaire ($\lambda_{ex-em} = 275 (375)/492$ nm) dans le bassin de la Seine, entre 2011 et 2013. Cette étude a aussi mis en évidence de plus fortes contributions de cette composante dans les zones forestières de l'Oise (20 % du signal de fluorescence total) qu'en Seine et en Marne (10 à 15 % du signal de fluorescence total). Les études réalisées par Stedmon et al., (2003) et Walker et al., (2009), associent la composante C4 à une MOD de type substances humiques terrestres dont la production est dépendante de la présence et de la quantité d'autres composés de type substances humiques dans le milieu. Ce qui semble confirmer la similitude de la composante C4 avec la composante SQ2 de l'étude de Cory et McKnight (2005) associée à des composés de type quinone sous forme réduite.

La composante 2 (C2) est située à $\lambda_{ex-em} = 270 (370)/452$ nm. Stedmon et Markager (2005) ont identifié la présence d'une composante présentant un décalage bathochrome vis-à-vis de la composante C2 de cette étude. Ils l'ont associé aux composés de type substances humiques d'origine terrestre ubiquitaire dans les cours d'eau, tout comme l'étude de Graeber et al., (2015). Ce décalage de 10 nm en longueur d'onde d'excitation-émission vis-à-vis de notre étude pourrait être expliqué par les différences d'occupations des sols de notre étude et de celle de Stedmon et Markager (2005). Leur étude ayant été réalisée dans un bassin versant à dominante agricole (+ 75 %), il se peut que la MOD issue des sols agricoles soit potentiellement moins aromatique que la MOD liée à C2 pour notre étude réalisée en zone sous forte pression urbaine. Cette composante est également similaire à celles observées par les études de Cory et McKnight (2005) ainsi que de Yamashita et al., (2010).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Ceux-ci ont relié des composantes de longueurs d'onde proches à la fluorescence de composés de type substances humiques terrestres photo réfractaires sous forme oxydée.

La composante 7 (C7) présente deux pics d'excitation à $\lambda_{ex-em} = (275) 335/436$ nm. L'étude réalisée par Lapiere et Del Giorgio (2014) classe cette composante comme des substances humiques sensibles à la photodégradation. À l'inverse de Murphy et al., (2014) qui présente une composante similaire reliée à la fluorescence du syringaldéhyde, un composé organique aromatique issu de la dégradation de la lignine. Cette étude précise également la présence naturelle de ces composés dans les eaux en zone forestière. Une composante similaire ($\lambda_{ex-em} = 270 (330)/438$ nm) a également été identifiée dans le bassin de la Seine entre 2011 et 2013 dans la thèse de P.T.Nguyen (2014). L'auteur de cette étude a supposé que cette composante était de type substances humiques inconnues issue d'une production microbienne.

La composante 1 (C1) présente un seul pic d'excitation à $\lambda_{ex-em} = 260/418$ nm. Celui-ci est localisé dans la même plage de longueurs d'onde d'excitation-émission que le pic A, traditionnellement associé aux composés de type substances humiques. L'étude de Stedmon et al., (2005) présente une composante similaire de type humique terrestre, issue de cours d'eau d'un bassin versant sous influence forestière. Cette composante est également identifiée dans d'autres études d'eaux de surface (Stedmon et al., 2003 ; Yamashita et al., 2010).

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

La composante 6 (C6) est localisée à $\lambda_{ex-em} = (260) 365/418$ nm. Deux études réalisées par Williams et al., (2010, 2013) ont rattaché cette composante à des substances humiques dérivées de l'activité microbienne. On notera également la similitude avec la signature de fluorescence des produits de type semi-quinone réduite (Cory et Mcknight, 2005).

La composante 3 (C3) comporte deux pics d'excitation à $\lambda_{ex-em} = (<250) 325/402$ nm. Cette composante est similaire à la fluorescence du pic M ($\lambda_{ex-em} = 310 - 320/380 - 420$ nm), traditionnellement associé à de la matière organique d'origine récente, peu humifiée, issue d'une composante biologique (Coble et al., 1998). D'autres études associent également cette composante à des composés organiques d'origine anthropique issus de la dégradation de la MOD terrestre provenant de zones agricoles sujettes aux épandages de déjections animales ou encore a de la MO issue d'eaux usées de STEU (Stedmon et Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2010).

➤ ***Composantes PARAFAC de type protéique***

La composante 5 (C5) est située à $\lambda_{ex-em} = (<250) 290/352$ nm. Cette composante présente des similitudes avec la fluorescence des composés de nature protéique de type tryptophane identifiés dans les études de Murphy et al., (2011) et Graeber et al., (2012).

La composante 8 (C8) présente un seul pic d'excitation à $\lambda_{ex-em} = 275/370$ nm. Elle est reliée à la fluorescence de composés de nature protéique type tryptophane, issus de l'activité bactérienne récente dans les eaux continentales (Williams et al., 2010). Cependant, cette composante est également proche de la fluorescence des composés protéiques précédemment identifiés dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (C1 $\lambda_{ex-em} = 275/378$ nm) dans la partie A de ce manuscrit.

La composante 9 (C9) est localisée à $\lambda_{ex-em} = 275/350$ nm et semble également être reliée aux composés de type tryptophane. Néanmoins, celle-ci semble être issus d'apports externes, tels comme la lixiviation de plantes supérieures (Yamashita et al., 2010) ou encore des eaux d'origine souterraines (Kothawala et al., 2014).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

La composante 10 (C10) présente également un unique pic d'excitation à $\lambda_{ex-em} = <250/302$ nm. Cette composante se trouve en bordure de la zone de fluorescence investiguée dans le cadre de cette étude. Il est possible que cette composante soit en réalité la périphérie d'un pic de fluorescence localisé à des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 250 nm et donc en dehors de notre zone de travail. Ainsi, on ne peut exclure que les intensités de fluorescences obtenues pour cette composante soit assez fortement dépendantes de l'intensité maximale du pic (en dehors de notre zone d'étude) mais aussi de son emplacement. Bien que le modèle PARAFAC ait mis en évidence cette composante, la robustesse de celle-ci peut être remise en question du fait de sa localisation. Il est possible que le pic en question soit similaire au pic B2 ($\lambda_{ex-em} = 230/302$ nm) d'origine autochtone qui ressemble à la tyrosine mais qui peut être également sous forme libre ou combinée à des amino-acides.

Un modèle PARAFAC à 10 composantes de fluorescences associées à différents types MOD a été identifié dans les cours d'eaux du bassin de la Seine (Marne, Oise, Seine). Celui-ci est constitué de 4 composantes de type protéique (C5, C8, C9, C10) et de 6 composantes de type substances humiques de différentes maturités (C1, C2, C3, C4, C6, C7).

On notera également que ce modèle présente 10 composantes de fluorescence contre 7 composantes identifiées dans le modèle PARAFAC développé par P.T.Nguyen (2014) sur le même bassin entre 2011 et 2013. Cette différence peut être due à une fréquence d'échantillonnage plus importante dans le cadre de ce manuscrit, ainsi qu'au nombre plus important d'échantillons utilisés pour réaliser le traitement de décomposition par PARAFAC ($n = 373$ vs 102). Néanmoins, on notera que l'augmentation du nombre de composantes identifiées doit principalement être imputée aux variations temporelles et à la typologie de la MOD plutôt qu'à l'augmentation du nombre de prélèvements.

L'objectif de cette étude n'est pas de relier de directement la fluorescence de la MOD à un composé, mais d'utiliser les propriétés de fluorescence de la MOD comme outils de caractérisation de la MOD et également comme traceur de ses sources. Les deux parties suivantes feront état des résultats obtenus pour l'identification des typologies de MOD observées dans trois différents cours d'eau : la Marne, la Seine et l'Oise ; mais également de l'évolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.2. Origine et typologie de la MOD observée en Marne, Seine et Oise à l’amont des principaux rejets urbains de l’agglomération parisienne

Cette partie portera sur l’étude qualitative et quantitative de la MOD observée dans trois cours d’eau : la Marne, La Seine et l’Oise. Seul le point de suivi situé le plus en amont de chacun des cours d’eau de ce suivi sera décrit ci-après (Marne : Alfortville, Seine : Choisy, Oise : Conflans-Sainte-Honorine). Cette approche permettra de caractériser la typologie de la MOD provenant de sites moins impactés par l’ensemble des rejets des différentes STEU de l’agglomération parisienne ($2\,840\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$).

Dans le cas de la Marne, les points de Champigny et Chennevières n’étant échantillonnés que toutes les deux semaines, nous avons choisi le site d’Alfortville qui est échantillonné toutes les semaines. Ce point sera choisi comme référence « amont » de la Marne.

3.2.1. Évolutions et décomposition des débits en Marne, Seine et Oise

Les graphiques 83, 84 et 85 présentent l’évolution du débit total mesuré ainsi que la proportion du débit total provenant du ruissellement et des écoulements de base obtenus grâce au filtre de Chapman pour la Marne (Créteil), Seine (Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) de juillet 2015 à juin 2016.

➤ Débits observés en Marne (Créteil)

De juillet 2015 à juin 2016, les débits observés en Marne (Créteil) sont compris entre 23 et $410\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (Figure 83). Une période de basses eaux est observée entre le 08/07/15 et le 18/11/15, avec des débits mesurés entre 23 et $64\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (débit moyen: $39\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

Du 08/07/15 au 04/11/15, d’importants apports du lac réservoir du « Der-Chantecoq » sont observés. Ceux-ci peuvent représenter entre 60 et 86 % du débit total mesuré ($\approx 23\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Celui-ci permet notamment d’éviter l’occurrence d’étiages sévères pendant la période estivale. Le reste du débit est réparti de manière équivalente entre le ruissellement et les écoulements de base. Puis du 04/11/15 au 18/11/15, les apports du lac réservoir diminuent de 60 à 0 % avec l’arrêt du soutien des débits de la Marne. Sur la même période, une augmentation des contributions au débit total des écoulements de base (20 - 40 %) et du ruissellement est observée (20 - 50 %) avec des moyennes de débits respectifs de $11\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ et $8\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

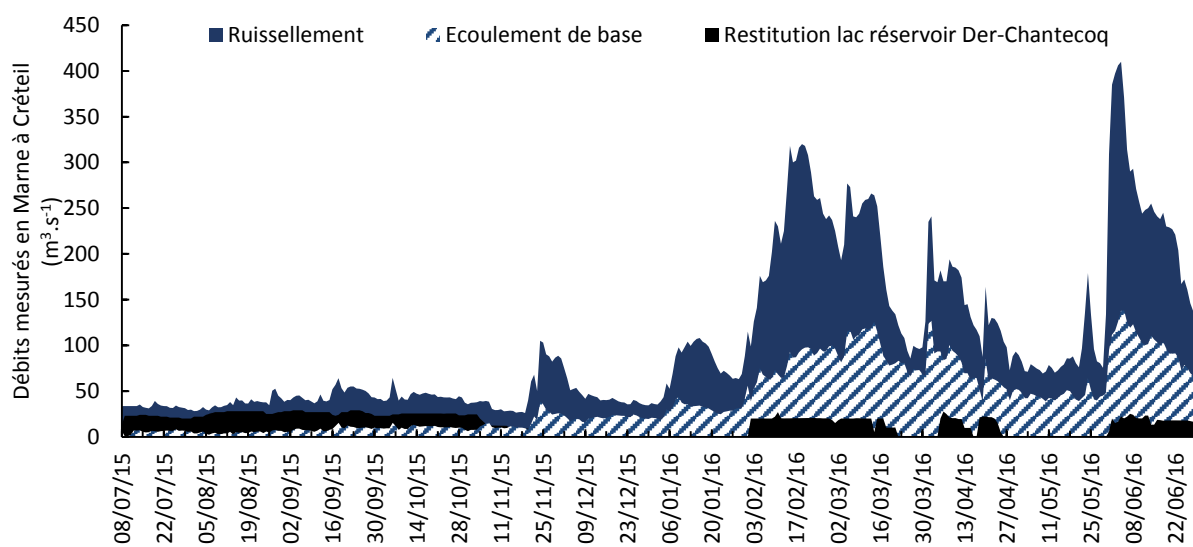


Figure 83 : Evolution du débit de la Marne mesuré à Créteil et avec décomposition modélisée de l’origine des débits de juillet 2015 à juin 2016

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

En période de hautes eaux (18/11/15 au 28/06/16), les débits de la Marne sont compris entre 34 et 410 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit moyen : 142 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). On notera que cette période de hautes eaux peut comprendre de courtes périodes au cours desquelles de faibles débits sont observés. Entre le 18/11/15 au 14/03/16, les apports liés aux ruissellements constituent entre 40 et 70 % ($\approx 70 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) des débits totaux observés. Cette tendance s’inverse entre le 14/03/16 et le 22/04/16, où les apports d’écoulements de base constituent entre 55 et 75 % ($\approx 80 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) du débit total mesuré, illustrant une potentielle vidange de la nappe alimentant la Marne. Enfin, entre le 22/04/16 et le 30/05/16, les apports du ruissellement et de l’écoulement de base présentent des pourcentages de répartition du débit total équivalents, pour une moyenne respective de 55 % ($\approx 86 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) et 45 % ($\approx 70 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). On notera enfin, la présence d’une période de crue entre le 30/05/16 et le 28/06/16, où le ruissellement peut contribuer jusqu’à 67 % du débit de la Marne le 03/06/16 ($\approx 397 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$).

➤ Débits observés en Seine (Alfortville)

Pour l’ensemble du suivi en Seine (Figure 84), les débits observés à Alfortville varient entre 62 et 1390 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit moyen : 260 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$).

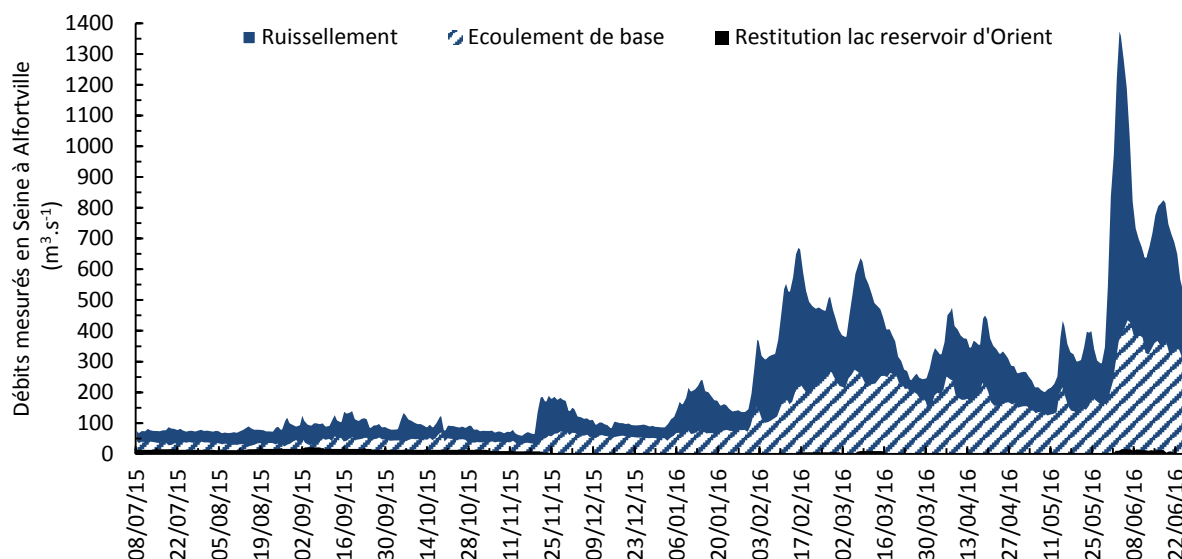


Figure 84 : Evolution du débit de la Seine mesuré à Alfortville avec décomposition modélisée de l’origine des débits de juillet 2015 à juin 2016

Une période de basses eaux est observée entre le 08/07/15 et le 18/11/15, avec des débits mesurés compris entre 62 et 144 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit moyen : 90 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). Le débit total observé en basses eaux est principalement constitué de l’écoulement de base pour une moyenne de 45 % ($\approx 40 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) et d’apports ponctuels de ruissellement pour une moyenne de 40 % ($\approx 37 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). On notera, comme en Marne, que les débits de la Seine sont soutenus par les apports d’un lac réservoir (ici lac «d’Orient») en période d’étiage. Ceux-ci représentent en moyenne 15 % du débit total ($\approx 14 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Cette manœuvre permet d’assurer un niveau d’eau suffisant pour les prises d’eaux potables ainsi qu’une meilleure qualité d’eau pour l’habitat aquatique en période de basses eaux.

La Seine présente une période de hautes eaux du 18/11/15 au 30/06/16 pour une gamme de débits allant de 102 à 1390 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit moyen : 394 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). On notera que cette période de hautes eaux peut comprendre de courtes périodes au cours desquelles de faibles débits sont observés. Entre le 18/11/15 au 14/03/16, les apports liés aux ruissellements constituent entre 40 et 76 % ($\approx 154 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) des débits totaux observés, ce qui est nettement plus élevé que ce qui est

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

observé en période des basses eaux. Cette tendance s’inverse entre le 14/03/16 et le 30/05/16, ou les apports de la nappe constituent entre 45 et 78 % ($\approx 225 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) du débit total mesuré en Seine, illustrant alors des apports majeurs de la nappe alimentant la Seine. On notera cependant un important apport de ruissellement constituant entre 57 et 76 % ($\approx 784 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) du débit total entre le 30/05/16 et le 09/06/16. C’est également pour cette période que les débits mesurés en Seine sont les plus importants, avec un pic de débit de $1390 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ observé le 03/06/16 (Crue de la Seine).

➤ Débits observés en Oise (Conflans-Sainte-Honorine)

A l’inverse des suivis réalisés en Marne et en Seine, les valeurs de débits de l’Oise utilisées ci-après sont issues de la modélisation des débits de l’Oise via le logiciel Cawaqs (B.2.2) pour le site de Conflans-Sainte-Honorine. Ce choix a été motivé par l’absence de station de mesures à proximité du site de prélèvements. Les débits modélisés en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) sont compris entre 55 et $361 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit moyen : $138 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) sur l’ensemble de la période étudiée (Figure 85).

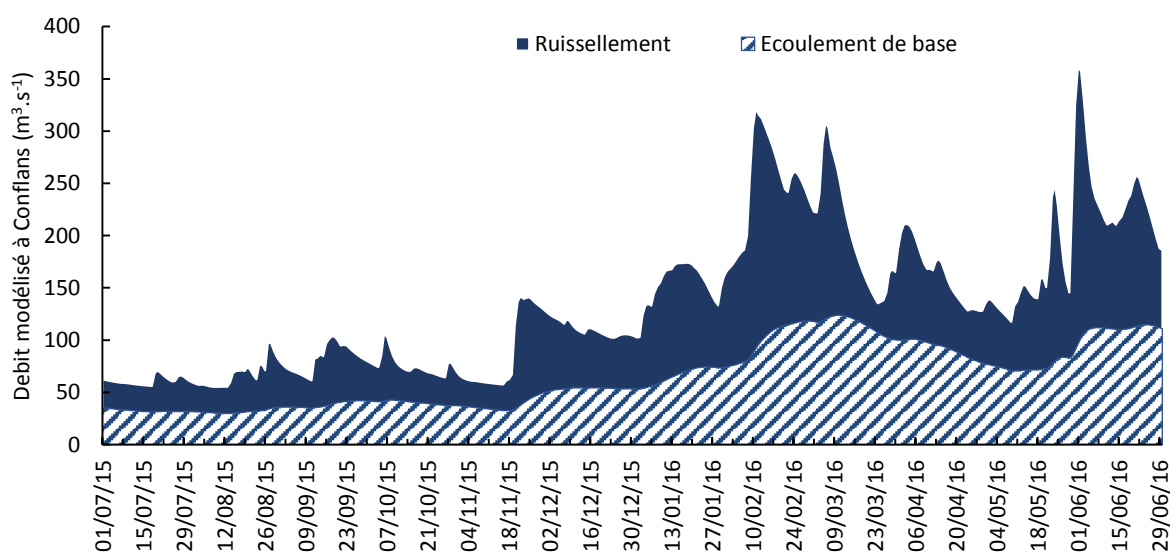


Figure 85 : Evolution du débit de l’Oise modélisé à Conflans-Sainte-Honorine avec décomposition modélisée de l’origine des débits de juillet 2015 à juin 2016

Une période de basses eaux est observée entre le 08/07/15 et le 18/11/15, avec des débits modélisés entre 55 et $106 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit moyen : $72 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Le débit total en basses eaux provient à part égale des écoulements de base et du ruissellement avec des pourcentages moyens respectifs de 51 % ($\approx 35 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) et 49 % ($\approx 33,7 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$).

L’Oise présente une période de hautes eaux du 18/11/15 au 29/06/16, avec une gamme de débits allant de 102 à $361 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ (débit moyen : $84 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). On notera que cette période de hautes eaux peut comprendre de courtes périodes au cours desquelles de faibles débits sont observés.

Entre le 18/11/15 au 11/03/16, les apports liés aux ruissellements constituent entre 50 et 71 % ($\approx 99 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) des débits totaux observés en hautes eaux. Ces valeurs sont plus élevées que celles observées en période de basses-eaux. Cette tendance s’inverse entre le 11/03/16 et le 12/05/16, ou l’écoulement de base constitue entre 50 et 77 % ($\approx 95 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) du débit total mesuré en Oise. Cela illustre des apports importants de la nappe alimentant l’Oise pour cette période. Entre le 12/05/16 et le 10/06/16, la contribution du ruissellement au débit total augmente pour atteindre des valeurs comprises entre 51 et 71 % ($\approx 125 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$). Enfin, les apports de la nappe redeviennent

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

majoritaires avec des contributions de l'ordre de 60 % ($\approx 112 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) entre le 10/06/16 et le 29/06/16.

Ainsi pour l'ensemble des cours d'eaux étudiés, on remarquera la présence d'une période de basses eaux (08/07/15 - 18/11/15) et hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16). Avec une contribution moyenne de 60 % des écoulements de base en période de basses eaux. A l'inverse en période de haut débit, une alternance des contributions issues de l'écoulement de base et du ruissellement est observée.

3.2.2. Evolution de la conductivité et de la concentration en carbone organique dissout en Marne, Seine et Oise

Les valeurs de conductivité, concentrations en COD observées en Marne (Alfortville), Seine (Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) ainsi que la décomposition modélisée des débits sont présentés dans les Figures 86, 87 et 88.

➤ Marne : site d'Alfortville

La Figure 86 présente les évolutions des concentrations en COD et de la conductivité en Marne ainsi que, la décomposition modélisée de l'origine des débits de la Marne à Alfortville, de juillet 2015 à juin 2016.

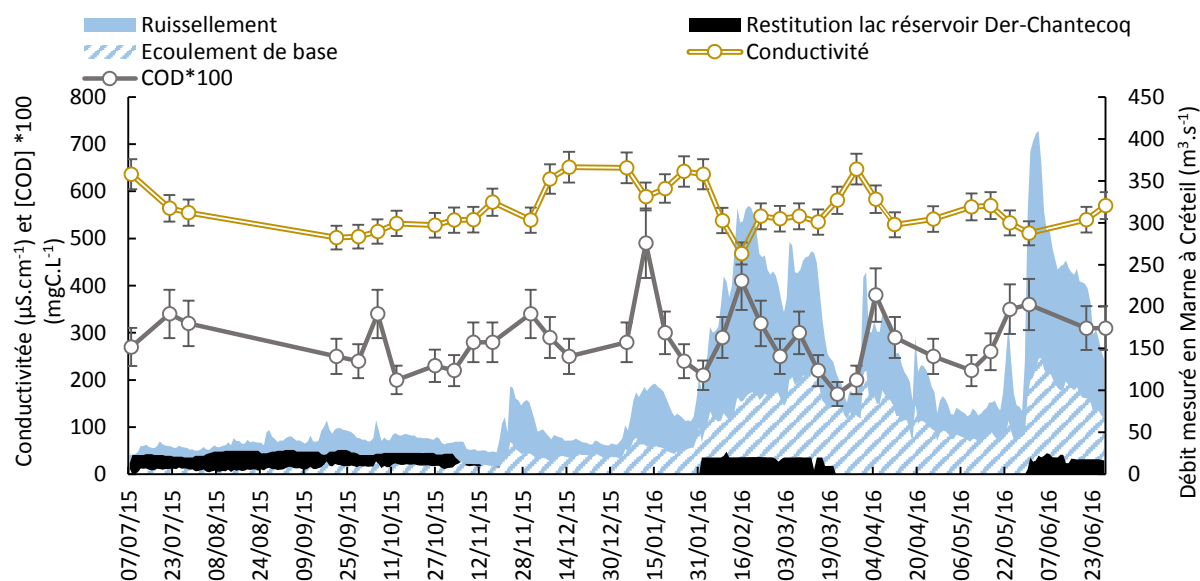


Figure 86 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures à Alfortville, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Créteil en Marne de juillet 2015 à juin 2016

Entre juillet 2015 et juin 2016, la concentration en COD mesurée en Marne (Alfortville) est comprise entre $1,7$ et $4,9 \text{ mgC.L}^{-1}$. Sur l'année (Figure 86), six pics de concentrations importants en COD ont été observés le : 06/10/15 ($3,4 \pm 0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$), 01/12/15 ($3,4 \pm 0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$), 12/01/16 ($4,9 \pm 0,7 \text{ mgC.L}^{-1}$), 16/02/16 ($4 \pm 0,6 \text{ mgC.L}^{-1}$), 05/04/16 ($3,8 \pm 0,6 \text{ mgC.L}^{-1}$) et le 30/05/16 ($3,6 \pm 0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$). Ces pics de concentration en COD sont tous liés à des pics de débit avec un apport de ruissellement supérieur à 60 % du débit total. On notera, pour la crue de juin 2016, que le pas de prélèvements hebdomadaire effectué n'a pas permis de mesurer la concentration en COD au pic de la crue.

Les valeurs de conductivité mesurées en Marne sont comprises entre $447 \pm 22 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ et $651 \pm 32 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ sur l'ensemble de la période étudiée. En période de hautes eaux, contrairement à ce qui été observé pour les concentrations en COD, les valeurs de conductivités baissent lors des pics

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

de débit. Ce phénomène est sans doute causé par la dilution par les eaux de ruissellement qui induisent une faible conductivité. Cette tendance est visible du 04/11/15 au 28/06/16.

En période de basses-eaux, entre le 22/07/15 et le 04/11/15, on observera une évolution des mesures de conductivités et de débits de la Marne allant dans le même sens. Ce phénomène peut être lié à la contribution majeure du lac réservoir « Der-Chantecoq », qui présente une faible conductivité, aux débits de la Marne (60 à 86 %) mesurés sur la même période (Figure 86).

Le soutien du lac réservoir au débit total de la Marne diminue entre le 04/11/15 au 18/11/15 (60 à 0 %). L’arrêt du soutien des débits de la Marne entraîne une augmentation globale de la conductivité.

Ces observations sont en cohérence avec les corrélations identifiées en périodes de bas débits, où la conductivité mesurée est liée aux débits de la Marne ($r^2 = 0,587$; $p < 0,001$; $n = 12$) ainsi qu’aux débits du lac de Der ($r^2 = 0,511$; $p < 0,001$; $n = 12$).

➤ Seine : site de Choisy

La Figure 87 présente les évolutions des concentrations en COD et de la conductivité en Seine à Choisy ainsi que la décomposition modélisée de l’origine des débits de la Seine à Alfortville, de juillet 2015 à juin 2016.

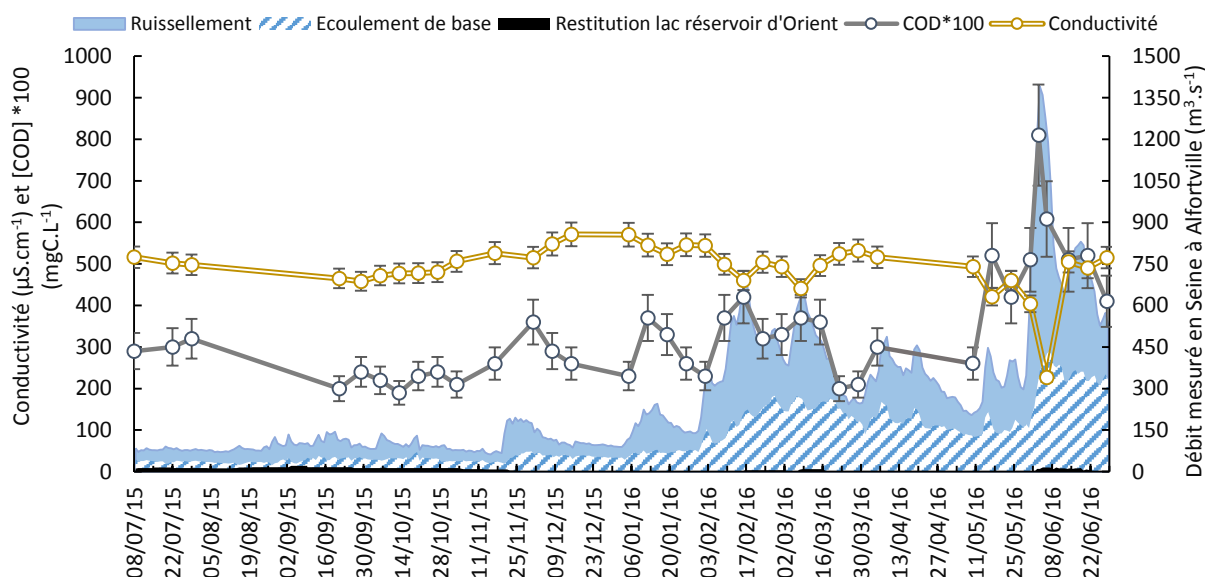


Figure 87 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures à Choisy, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l’origine de ces débits à Alfortville, en Seine de juin 2015 à juillet 2016

Les concentrations en COD mesurées en Seine, à Choisy (Figure 87), couvrent une gamme de valeurs comprises entre $1,9 \pm 0,3 \text{ mgC.L}^{-1}$ et $8,1 \pm 1,2 \text{ mgC.L}^{-1}$. On observe huit pics de COD, entre Juillet 2015 et Juin 2016 : le 01/12/15 ($3,6 \pm 0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$), 12/01/16 ($3,7 \pm 0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$), 16/02/16 ($4,2 \pm 0,8 \text{ mgC.L}^{-1}$), 08/03/16 ($3,7 \pm 0,5 \text{ mgC.L}^{-1}$), 05/04/16 ($3 \pm 0,4 \text{ mgC.L}^{-1}$), 17/05/16 ($5,2 \pm 0,7 \text{ mgC.L}^{-1}$), 03/06/16 ($8,1 \pm 1,2 \text{ mgC.L}^{-1}$), 21/06/16 ($5,2 \pm 0,7 \text{ mgC.L}^{-1}$).

Ceux-ci sont tous associés à des débits élevés avec une forte contribution du ruissellement (57 à 76 % du débit total). Cette tendance est confirmée par la corrélation entre les valeurs de COD mesurées avec les débits de la Seine ($r^2 = 0,590$; $p < 0,001$; $n = 35$) sur l’ensemble de la période étudiée.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Les valeurs de conductivité sont comprises entre $227 \pm 11,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $571 \pm 28,5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Entre le 08/07/15 et le 17/11/15 (basses eaux), une valeur moyenne de conductivité de $470 \pm 23 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ est mesurée. La conductivité observée évolue dans le même sens que les valeurs de COD et les débits de la Seine. Ce phénomène est lié au soutien du débit de la Seine par le lac réservoir d'Orient, en période de basses eaux. On observe également une corrélation entre les apports du lac réservoir d'Orient et les mesures de conductivité en période de bas débits ($r^2 = 0,551$; $p < 0,01$; $n = 11$). Cet apport a pour effet de diluer les concentrations présentes et de diminuer les valeurs de conductivité et de COD observées.

Du 08/12/15 au 28/12/16 (hautes eaux), une conductivité moyenne de $400 \pm 40 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ est mesurée. Les plus basses valeurs de conductivité sont observées en crue avec notamment la plus faible valeur mesurée le 06/06/16 à $227 \pm 11,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les apports de faible conductivité liés au ruissellement entraînent la baisse de la conductivité mesurée en Seine.

➤ Oise : Site de Conflans-Sainte-Honorine

La Figure 88 présente les évolutions des concentrations en COD et de la conductivité en Oise à Conflans-Sainte-Honorine, de juillet 2015 à juin 2016 ainsi que, la décomposition modélisée de l'origine des débits de l'Oise.

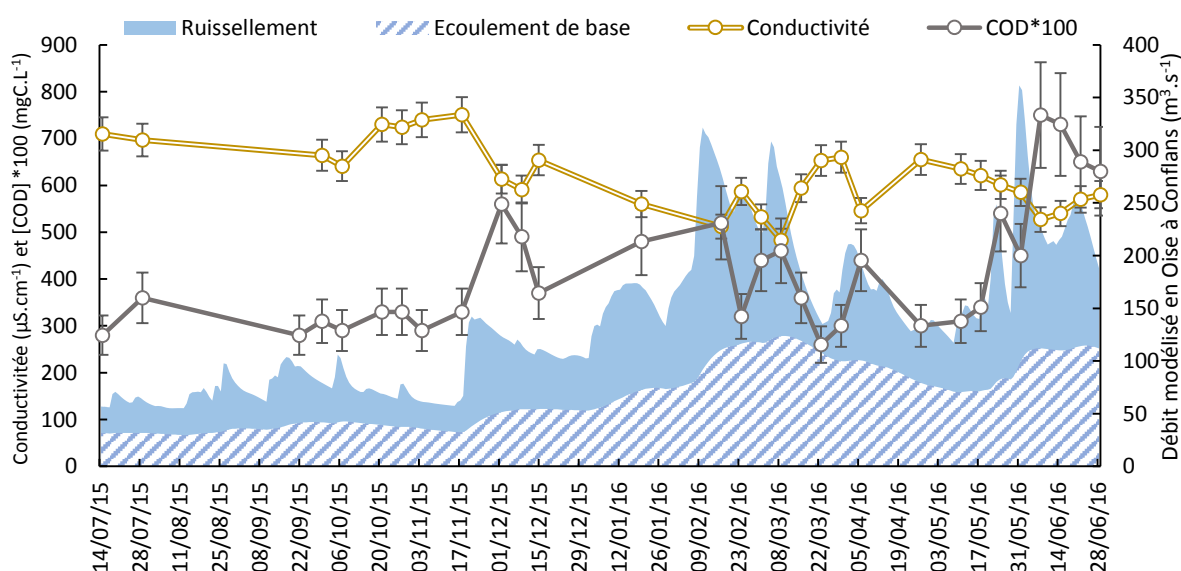


Figure 88 : Chronique des variations de la conductivité, concentration en COD*100 avec incertitudes de mesures, ainsi que les débits modélisés avec modélisation de l'origine de ces débits à Conflans-Sainte-Honorine, en Oise de juillet 2015 à juin 2016

En Oise, à Conflans-Sainte-Honorine, les concentrations en COD sont comprises entre $2,6 \pm 0,4 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ et $7,5 \pm 1,1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations de COD mesurées en Oise comportent, comme le débit, deux phases distinctes. En période de basses-eaux (débits $< 100 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), le COD présente une moyenne de $3 \pm 0,4 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ et une variabilité assez faible. En période de hautes eaux ($100 < \text{débits} < 350 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), la concentration en COD est en moyenne de $4,6 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ et présente une variabilité beaucoup plus importante en lien avec le débit.

On note six pics de COD associés à un pic de débit en Oise pour lesquels l'apport du ruissellement représente 50 à 71 % du débit total : le 02/12/15 ($5,6 \pm 0,8 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), 17/02/16 ($5,2 \pm 0,8 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), 09/03/16 ($4,6 \pm 0,6 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), 06/04/16 ($4,4 \pm 0,6 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), 25/05/16 ($5,4 \pm 0,8 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$), 08/06/16 ($7,5 \pm 1,1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$). Certains pics de débits ne sont pas associés avec un pic de COD ou présentent un décalage dans le temps avec de COD mesuré. Cela est sans doute dû au pas de prélèvements retenu qui n'a pas permis de mesurer les concentrations en COD pour ces événements.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Les conductivités mesurées en Oise, sont comprises entre $483 \pm 24 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ et $710 \pm 3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Contrairement à la Seine et à la Marne, aucune baisse des valeurs de conductivité n'est observée en basses eaux, car il n'y a pas de lac réservoir sur l'Oise. Ainsi les valeurs de conductivité en Oise évoluent inversement au débit et à la concentration en COD sur l'ensemble du suivi. Une anti-corrélation entre le débit de l'Oise et la conductivité mesurée ($r^2 = 0,630$; $p < 0,001$; $n = 29$) est observée sur l'ensemble du suivi. En outre, les valeurs de conductivités sont également corrélées avec les débits issus de l'écoulement de base pour cette même période ($r^2 = 0,613$; $p < 0,001$; $n = 29$).

3.2.3. Caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise par spectroscopie UV-visible

Les Figures 89, 90 et 91 présentent les variations de l' Abs_{254} , du SUVA_{254} et des débits mesurés en Marne, Seine et Oise de juillet 2015 à juin 2016.

➤ Marne : site Alfortville

Les valeurs d' Abs_{254} et de SUVA_{254} mesurées à Alfortville ainsi que les débits observés et la modélisation de l'origine de ces débits à Créteil, en Marne sont présentés entre juillet 2015 à juin 2016 dans la Figure 89.

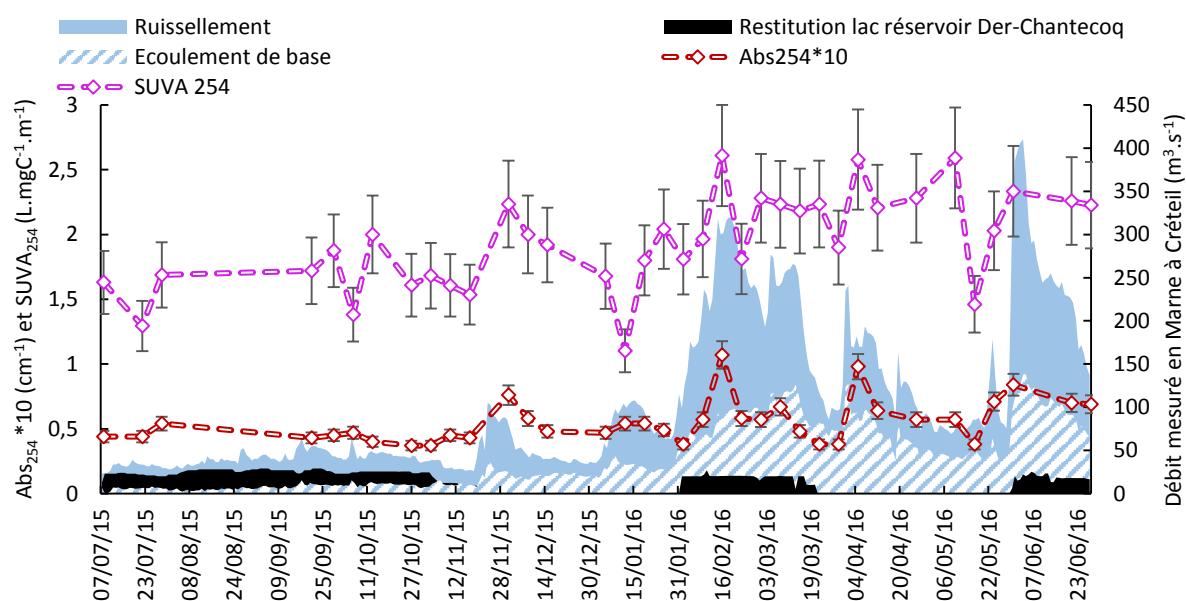


Figure 89 : Chronique de l' $\text{Abs}_{254} \cdot 10$ et du SUVA_{254} à Alfortville ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Créteil, en Marne de juillet 2015 à juin 2016

L' Abs_{254} varie dans une gamme de valeurs comprises entre $0,38 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$ et $1,07 \pm 0,11 \text{ cm}^{-1}$. L' Abs_{254} présente 4 pics observés à chaque fois lors de pics de débits avec une proportion importante de ruissellements: le 01/12/15 ($0,73 \pm 0,07 \text{ cm}^{-1}$), 16/02/16 ($1,07 \pm 0,11 \text{ cm}^{-1}$), 05/04/16 ($0,98 \pm 0,09 \text{ cm}^{-1}$) et le 31/05/16 ($0,84 \pm 0,08 \text{ cm}^{-1}$). Une corrélation entre l' Abs_{254} et la part du débit provenant du ruissellement de surface est observée pour l'ensemble du suivi ($r^2 = 0,510$; $p < 0,001$; $n = 35$). De Juin 2015 à Juillet 2016, l'ensemble des valeurs de SUVA_{254} mesurées en Marne sont inférieures à $3 \text{ L}\cdot\text{mgC}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ ($1,1 \pm 0,2 < \text{SUVA}_{254} < 2,6 \pm 0,4 \text{ L}\cdot\text{mgC}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$). Ainsi, les eaux de la Marne présentent une matière organique globalement peu humique, hydrophile et de faible poids moléculaire (Figure 89).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

En période de basses eaux (22/07/15 - 17/11/15), les valeurs de $SUVA_{254}$ sont les plus faibles ($1,8 \pm 0,2 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) et présentent une faible variabilité sans lien avec les évolutions du débit. On suppose que cela peut être expliqué par les apports d'eau important du lac réservoir du Derchantecoq (jusqu'à 60 % du débit total) avec un faible $SUVA_{254}$. En période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), le $SUVA_{254}$ présente des valeurs plus élevées (moyenne $2,3 \pm 0,3 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) avec une variabilité plus forte en lien avec les débits observés. Ces variations semblent liées aux apports de MOD d'origine terrigène plus aromatique par le ruissellement qui représente 51 à 70 % du débit total en Marne pour cette période.

➤ Seine : site de Choisy

Les valeurs d' Abs_{254} et du $SUVA_{254}$ mesurées à Choisy ainsi que la décomposition des débits mesurés en Seine à Alfortville entre juillet 2015 à juin 2016, sont présentés dans la Figure 90.

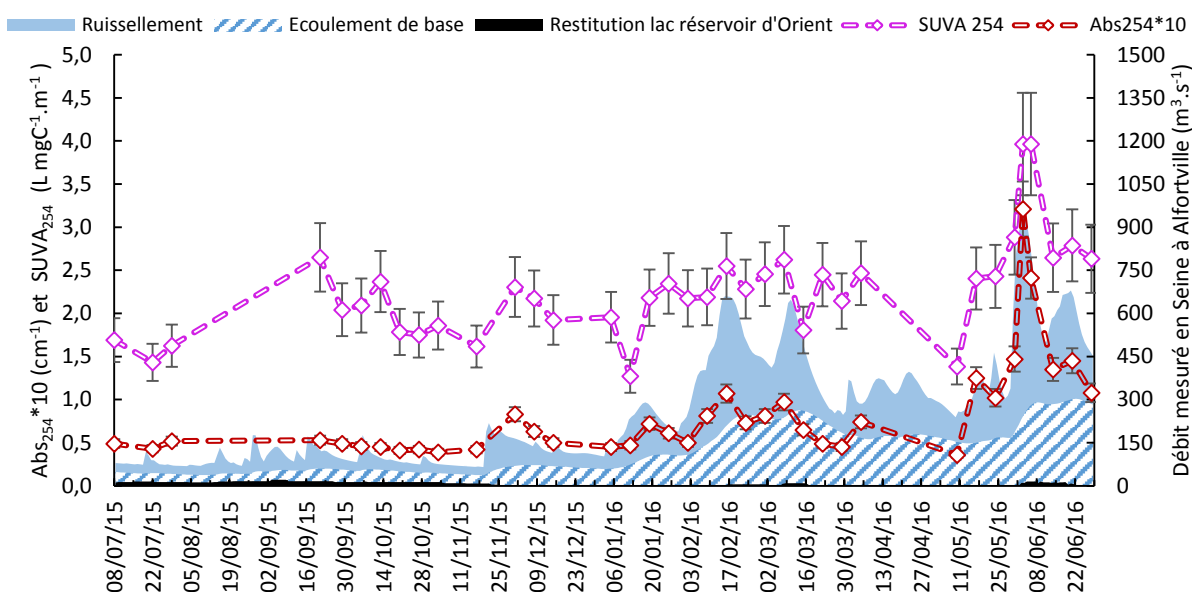


Figure 90 : Chronique de l' $Abs_{254} \cdot 10$ et du $SUVA_{254}$ à Choisy, ainsi que les débits mesurés avec modélisation de l'origine de ces débits à Alfortville, en Seine de juillet 2015 à juin 2016

L' Abs_{254} présente deux phases distinctes d'évolution en Seine. En période de basses eaux (08/07/15 - 17/11/15), le débit total est dominé par les apports d'écoulement de base (51 % du débit total) et est soutenu par le lac réservoir d'Orient (20 %). Cela explique la stabilité de l' Abs_{254} sur cette période avec une valeur moyenne de $0,42 \pm 0,04 \text{ cm}^{-1}$. À l'inverse, en période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), le ruissellement devient la part majoritaire du débit total (52 à 78 %) mesuré et il n'y a plus de soutien du lac réservoir. L' Abs_{254} est corrélée aux débits de la Seine ($r^2 = 0,733$; $p < 0,001$; $n = 35$) et plus particulièrement aux débits ruisselés ($r^2 = 0,725$; $p < 0,001$; $n = 35$) pour l'ensemble de la période étudiée. Ainsi, un pic de l' Abs_{254} est observé à chaque pic de débits mesuré en Seine, illustrant l'apport de composés aromatiques dans le milieu.

En Seine, les valeurs de $SUVA_{254}$ sont comprises entre $1,3 \pm 0,2$ et $3,9 \pm 0,6 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ pour l'année de suivi (Figure 90). Du 08/07/15 au 24/05/16, les valeurs de $SUVA_{254}$ mesurées sont inférieures à $3 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Cela illustre la présence de matière organique non humique, hydrophile et de faible poids moléculaire. Du 31/05/16 au 28/06/16, lors de l'épisode de crue (débit $> 1000 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), les valeurs de $SUVA_{254}$ mesurées en Seine comportent des valeurs comprises entre 3 et $4 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ indiquant la présence d'un mélange de différents types de MOD aquatique en comprenant un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaire. Cela est

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

dû sans doute à l’apport de MOD humique d’origine terrigène par le ruissellement intense pendant cette période (Hood et al., 2006 ; Vidon et al., 2008).

➤ Oise : Site de Conflans-Sainte-Honorine

Les valeurs d’Abs₂₅₄ et du SUVA₂₅₄ ainsi que les débits modélisés et la décomposition des débits et l’Oise à Conflans-Sainte-Honorine sont présentés entre juillet 2015 à juin 2016, dans la Figure 91.

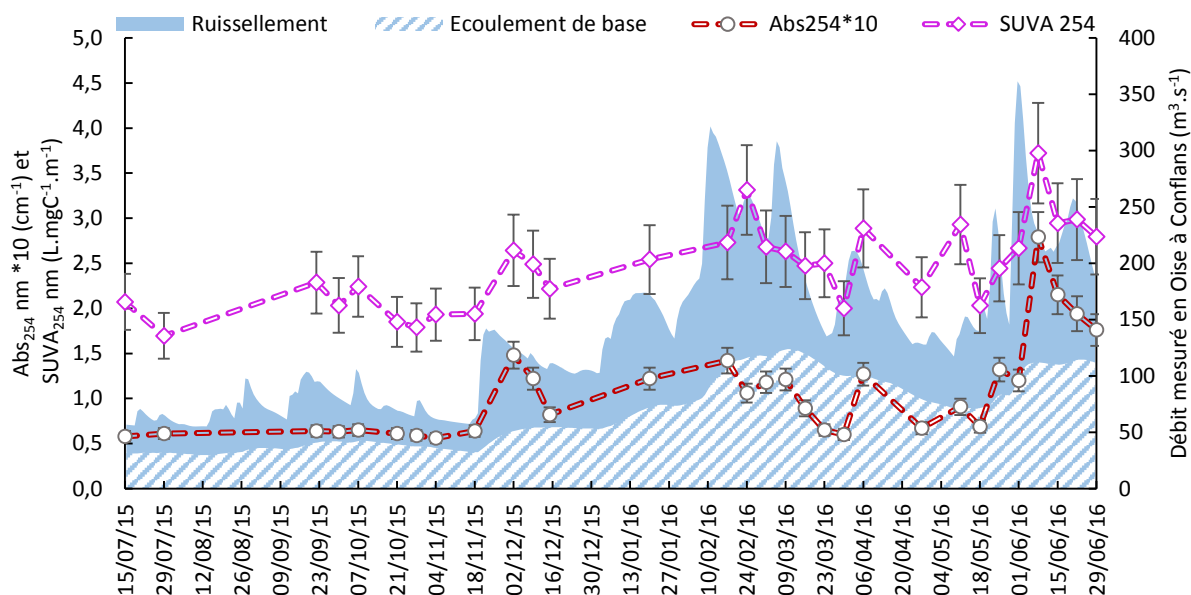


Figure 91 : Chronique de l’Abs₂₅₄ nm*10, SUVA₂₅₄ nm et décomposition des débits totaux observés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine de juillet 2015 à juin 2016

En période de basses eaux (15/07/15 - 17/11/15), l’Abs₂₅₄ varie peu avec une valeur moyenne de $0,65 \pm 0,06 \text{ cm}^{-1}$. Le débit total en basses eaux provient à part égale des écoulements de base et du ruissellement avec des pourcentages moyens respectifs de 51 % ($\approx 35 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et 49 % ($\approx 33,7 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). À l’inverse, en période de hautes eaux (17/11/15 - 29/06/16), l’Abs₂₅₄ suit les variations de débits avec une valeur maximale de $2,79 \text{ cm}^{-1}$ le 08/06/16. Ainsi, un pic d’absorbance est observé pour chaque pic de débit où le ruissèlement présente la part de contribution dominante des débits de l’Oise. Ces observations illustrent l’apport de composés aromatiques dans le milieu.

En Oise, les valeurs du SUVA₂₅₄ couvrent une gamme de valeurs inférieures à $4 \text{ L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ($1,7 \pm 0,2 < \text{SUVA}_{254} < 3,7 \pm 0,5 \text{ L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) de juillet 2015 à juin 2016. Ces valeurs témoignent de la présence d’un mélange de différents types de MOD aquatique en comprenant un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaire. Tout comme pour les valeurs de conductivité, une corrélation entre le SUVA₂₅₄ et les écoulements de base est observée pour l’ensemble du suivi ($r^2 = 0,517$; $p < 0,001$; $n = 29$). Du 15/07/15 au 18/11/15 (basses eaux), le SUVA₂₅₄ moyen est de $2 \pm 0,3 \text{ L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Une MOD non humique de faible poids moléculaire est observée en période de bas débit car l’ensemble des valeurs de SUVA₂₅₄ sont inférieures à $3 \text{ L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Entre le 18/11/15 et le 29/06/16 (hautes eaux), des SUVA₂₅₄ compris entre 2 et $3,72 \text{ L} \cdot \text{mgC}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ sont mesurés, illustrant une évolution du type de MOD non-humique vers un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaires.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.2.4. Caractérisation de la MOD en Marne, Seine et Oise par spectrométrie de fluorescence 3D

3.2.4.1. Suivi de la MOD fluorescente en Marne à Alfortville

Les chroniques de débits, concentrations en COD et d’intensités de fluorescence des composantes PARAFAC observées en Marne (Alfortville) de juillet 2015 à juin 2016, sont présentées dans la Figure 92. Le pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en Marne est illustré Figure 93 sur l’ensemble du suivi.

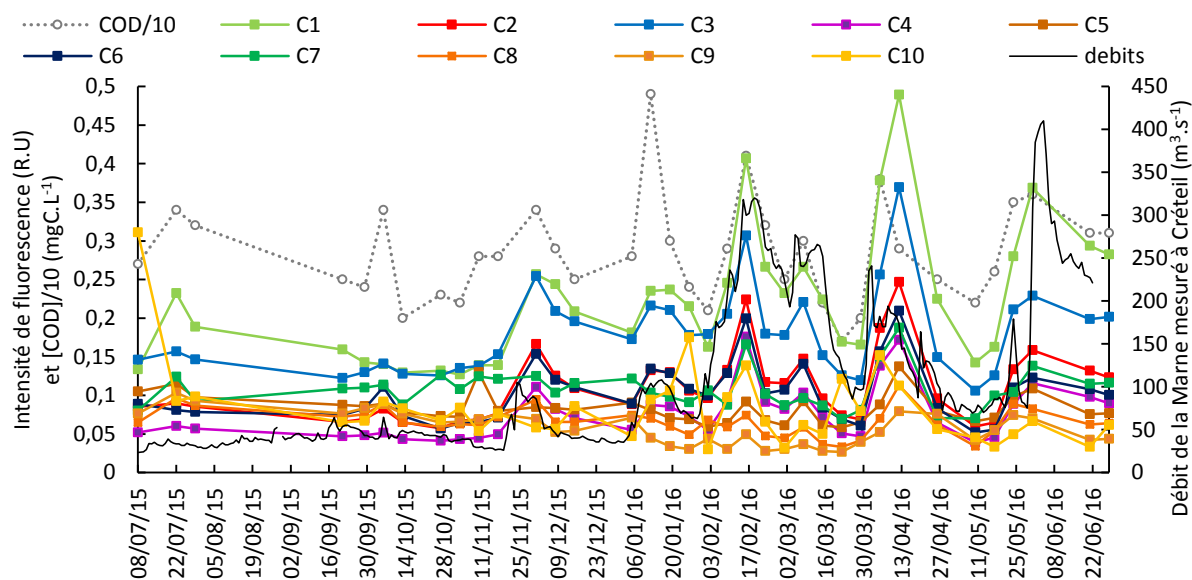


Figure 92 : Évolution de l’intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, de la concentration en COD/10 à Alfortville ainsi que du débit en Marne à Créteil de juillet 2015 à juin 2016

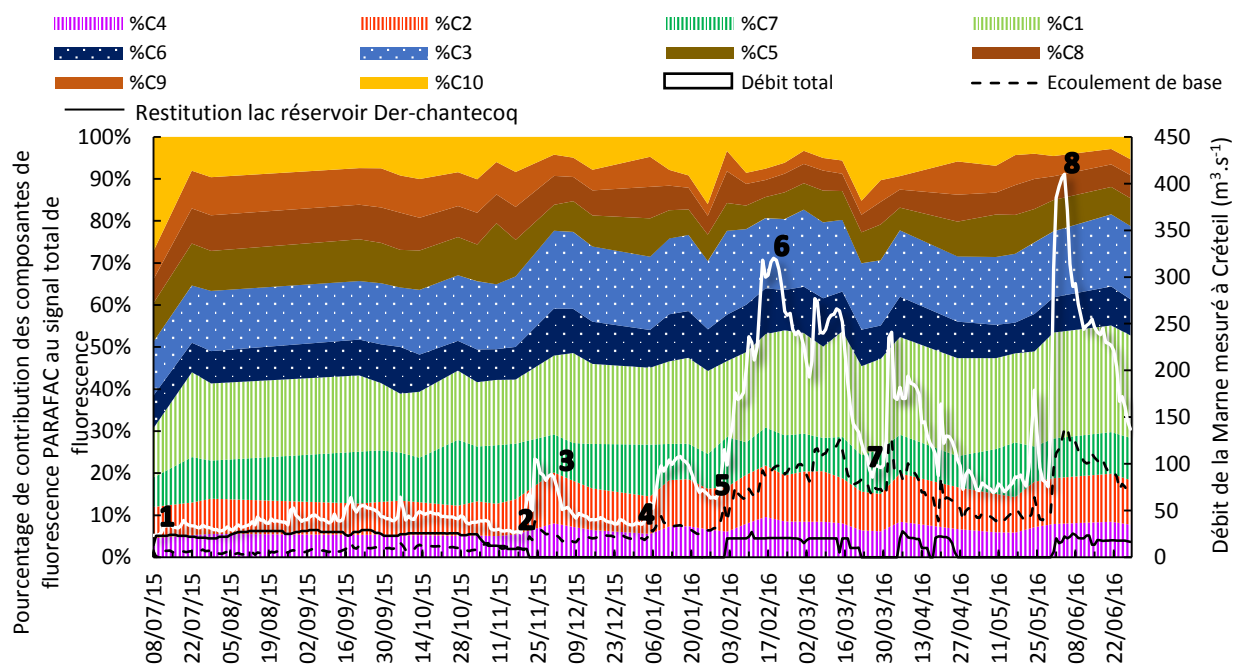


Figure 93 : Chronique de l’évolution du pourcentage de contribution de l’intensité de fluorescence pour les 10 composantes (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures) PARAFAC au signal de fluorescence total à Alfortville et décomposition des débits observés Créteil en Marne de juillet 2015 à juin 2016

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Pour l’ensemble du suivi, la matière organique fluorescente observée en Marne (Figure 92) est dominée par les composés type substances humiques (C1) pour une moyenne de 20 % du signal de fluorescence total (Figure 93). Comme l’illustre le Tableau 21, la composante C1 de type substances humiques est ubiquitaire dans les milieux aquatiques (Stedmon et Markager, 2005), présente une intensité de fluorescence moyenne annuelle de 0,21 R.U (min : 0,13 R.U ; max : 0,41 R.U).

Les composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente (C3), présentent la seconde contribution majeure au signal de fluorescence total observé en Marne (17 %). Les intensités de fluorescence de C3 sont en moyenne de 0,17 R.U (min : 0,11 R.U ; max : 0,31 R.U) de Juillet 2015 à Juin 2016. Enfin, la troisième contribution majeure au signal de fluorescence moyen annuel est observée pour C7 (10 %) avec une valeur moyenne d’intensité de 0,11 R.U (min : 0,07 R.U ; max : 0,17 R.U). C2 présente une contribution similaire à C7 (10 %) avec une intensité moyenne de 0,11 R.U (min : 0,06 R.U ; max : 0,22 R.U). Les autres composantes présentent toutes des contributions moyennes annuelles inférieures à 10 %.

Tableau 21 : Intensité moyenne de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l’ensemble du suivi en Marne (Alfortville) ainsi qu’en période de basses et hautes basses eaux.

Composantes PARAFAC		Type substances humiques						Type protéique			
		C4	C2	C7	C1	C6	C3	C5	C8	C9	C10
Intensité moyenne (R.U)	Année de suivi	0,07	0,11	0,11	0,21	0,10	0,17	0,08	0,06	0,06	0,08
	Basses eaux (08/07/15-17/11/15)	0,05	0,07	0,11	0,15	0,08	0,14	0,09	0,07	0,08	0,10
	Hautes eaux (17/11/15-28/06/16)	0,08	0,12	0,10	0,24	0,11	0,19	0,08	0,06	0,05	0,07

Des différences d’intensités de fluorescence sont observées en Marne entre les périodes de basses et hautes eaux (Tableau 21). C’est en période de basses eaux (08/07/15 - 17/11/15) que les plus faibles intensités de fluorescence sont observées, pour des valeurs moyennes d’intensités comprises entre 0,05 et 0,15 R.U. Celles-ci sont plus importantes en période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), avec une gamme moyenne d’intensités comprises entre 0,05 et 0,24 R.U selon les composantes observées. En Marne, les intensités de fluorescence sont donc plus faibles en période de bas débits qu’en période de hauts débits.

L’intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques augmentent en période de hautes eaux d’environ 40 % par rapport à la période de basses eaux. Pour les composantes de type protéique, au contraire, une diminution est observée d’environ 10 à 15 % pour C5 et C8 et d’environ 30 % pour C9 et C10. Ainsi, le signal de fluorescence est donc nettement plus associé à de la MOD de type humique en période de hautes eaux.

Des modifications de la signature de fluorescence de la MOD sont donc visibles entre ces deux périodes. La contribution des composantes PARAFAC de type protéique (C10, C9, C8, C5) au signal de fluorescence total, passe de 36 % à 23 % entre les périodes de basses et hautes eaux (Figure 94). Ainsi, la MOD fluorescente en Marne présente une contribution des composantes de type substances humiques (C1, C2, C3, C4, C6, C7) plus importante pour les hautes eaux (77 %) que pour les basses eaux (64 %).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

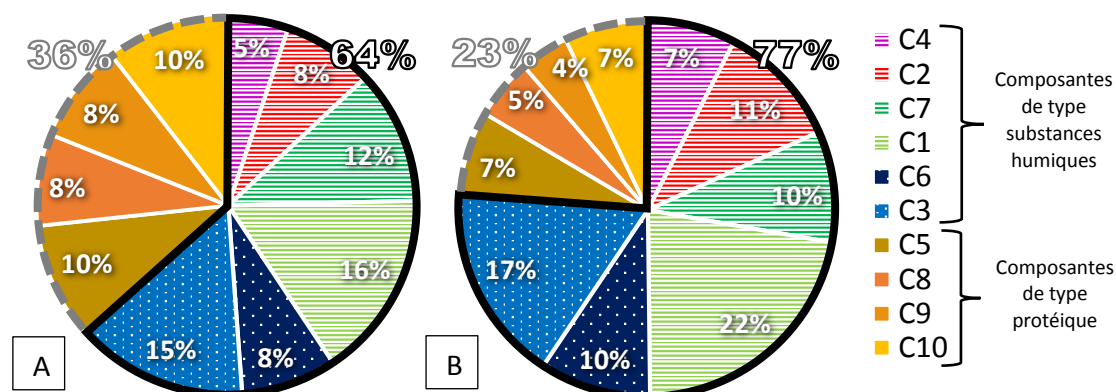


Figure 94 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses (08/07/15-17/11/15) et B) hautes eaux (17/11/15-28/06/16) en Marne à Alfortville (type protéique : plein, type substances humiques issues d'une activité biologique récente : petits points, type substances humiques : hachures)

L'étude de la décomposition des débits modélisés en Marne (Figure 93) a permis d'identifier 8 situations hydrologiques d'intérêt selon les critères suivants : saison, débit total, débit de ruissellement, débit d'écoulement de base). Pour chaque événement sélectionné, les Figures 95 et 96 présentent l'intensité de fluorescence de chaque composante ainsi que le pourcentage de contributions de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total. Enfin, le pourcentage de composés de type substances humiques (traits noir) et de composés de type protéique (pointillés gris) y est également représenté.

➤ Bas débits en Marne à Alfortville

Pour les événements 1 et 2, en période des basses eaux (08/07/15 et 17/11/15), deux types de signatures de la MOD fluorescente sont observées en Marne.

Le 08/07/15 (Figure 95), le signal de fluorescence total est constitué à 49 % de composantes de type protéique. L'intensité de la composante C10 de type tyrosine autochtone est particulièrement élevée (0,31 R.U) et représente 27 % du signal de fluorescence total. Le reste du signal de fluorescence est constitué des composantes de type substances humiques (51 %), avec C3 (type substances humiques biologique récente) et C1 (type substances humiques) qui constituent 13 % (0,15 R.U) et 12 % (0,13 R.U) du signal de fluorescence total observé le 08/07/15.

À la fin de la période des bas débits (17/11/15), pour l'événement 2, les apports du lac du Der diminuent pour atteindre une contribution de 34 % aux débits de la Marne. On observe également une augmentation de 27 % des écoulements de base (29 à 37 %) et de 93 % du ruissellement (15 à 29 %) par rapport à l'événement 1. Le signal de fluorescence total (Figure 95) est dominé à 67 % par les composantes de type substances humiques : avec C3, C1, et C7 (type substances humiques) qui représentent 17 % (0,15 R.U), 15 % (0,14 R.U), et 13 % (0,12 R.U) du signal de fluorescence total mesuré. Entre le début et la fin de la période des basses eaux, la contribution de C7 au signal de fluorescence total a été multipliée d'un facteur 2 (7 à 13 %). Cette augmentation correspond avec le début de la période automnale, elle pourrait résulter du ruissellement sur la litière fraîche. En effet, C7 est associée à une MOD aromatique de type substances humiques pouvant être issue de sous-produits de dégradation de la lignine (syringaldéhyde) originaires de zones forestières.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

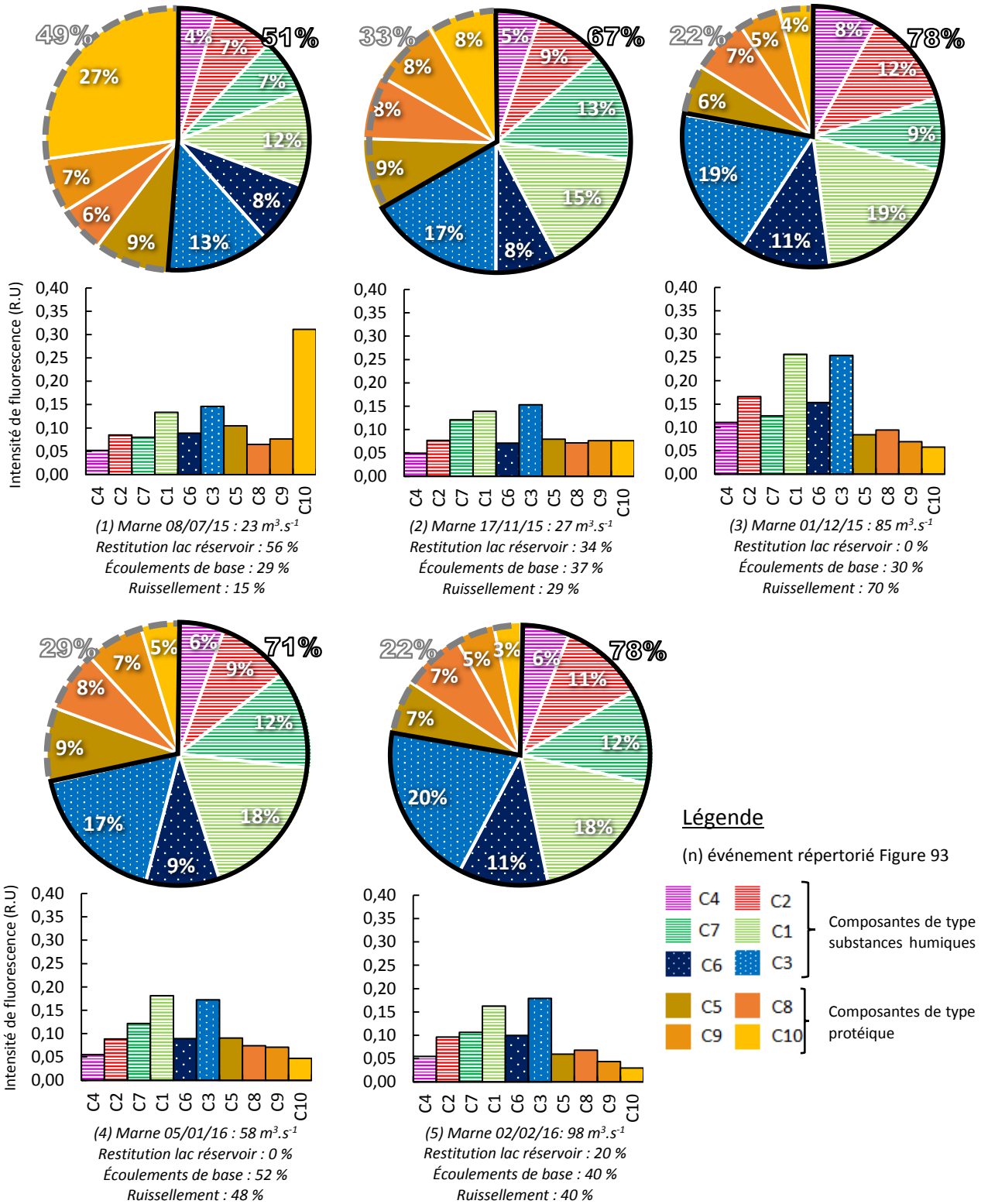


Figure 95 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Marne à Alfortville pour les : 1) 08/07/15 ; 2) 17/11/15 ; 3) 01/12/15 ; 4) 05/01/16 ; 5) 02/02/16. Ainsi que les graphiques d’intensité de fluorescence mesurée (Type protéine : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

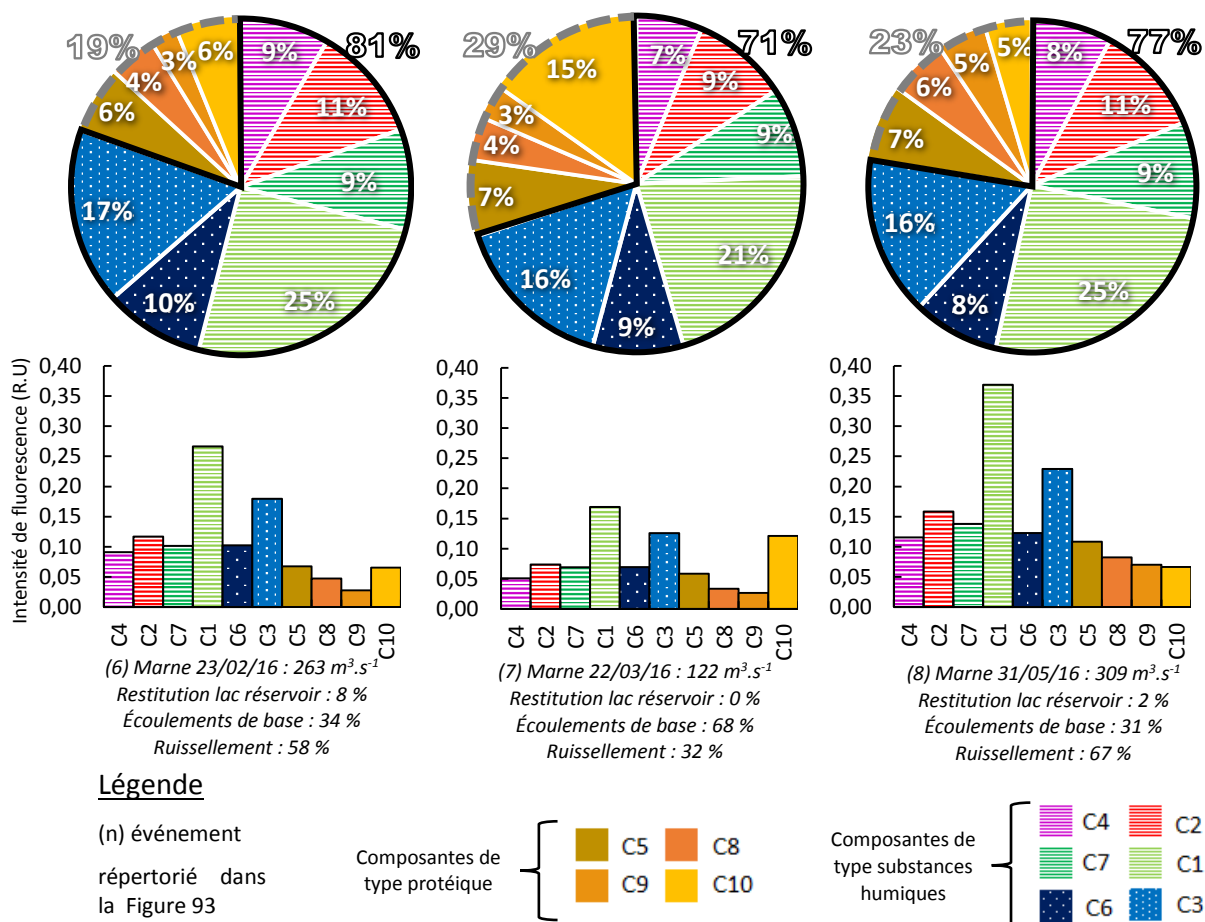


Figure 96: Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Marne (Alfortville) pour les : 6) 23/02/16 ; 7) 22/03/16 ; 8) 31/05/16. Ainsi que les graphiques d’intensité de fluorescence mesurée (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).

On notera qu’en période de bas débits, aucune composante de fluorescence (normalisée ou non par le COD) n’est liée aux différentes sources de débits de la Marne (lac du Der, écoulements de base, ruissellements). Seuls certains rapports d’intensités de fluorescence présentent des corrélations significatives avec les différentes sources de contributions aux débits de la Marne (Annexes A2.3 et A2.4).

➤ Haut débits en Marne à Alfortville

En période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), la proportion du débit total provenant du ruissellement ou des écoulements de base varie fortement lors des différents événements de crue ce qui entraîne des variations qualitatives de la MOD.

Lorsque les écoulements de base sont majoritaires (05/01/16 et 22/03/16), on observe une contribution majeure des composantes de type substances humiques (71 %) vis-à-vis des composés de type protéique (29 %) (Figures 95 et 96).

La contribution des écoulements de base au débit total observée le 22/03/16 (68 %) est supérieure à celle visible observée le 05/01/16 (52 %). La composition de la MOD fluorescente mesurée pour ces deux dates reflète également cette disparité de contribution. On notera que C10 présente une intensité de fluorescence (0,12 R.U) et une contribution supérieure (15 %) au signal de fluorescence total le 22/03/16 en comparaison du 05/01/16 (0,05 R.U; 5 %). La MOD fluorescente mesurée le 05/01/16, présente une signature de fluorescence et une gamme d’intensité de

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

fluorescence proche de celle observée en période de basses eaux le 17/11/15 ou les écoulements de base étaient également majoritaires.

À l’inverse, la MOD fluorescente observée le 22/03/16 en hautes eaux est similaire à celle observée le 08/07/15 en basses eaux. Bien que ces deux échantillons aient été prélevés à des moments où le débit était composé principalement de l’écoulement de base, la contribution des composantes de type protéique diffère. On notera une contribution inférieure de la composante C10 en hautes eaux, qui représente ici 15 % du signal de fluorescence total, au lieu de 27 % le 08/07/15 (basses eaux). La composante C10 étant également associée à l’activité autochtone, on supposera qu’une partie du signal de fluorescence de la composante C10 en basses eaux peut être expliquée par ce phénomène.

Lors des pics de débit observés à Alfortville en Marne, les 01/12/15 ($85,8 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), 23/02/16 ($263 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et 31/05/16 ($309 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), la proportion du débit total provenant du ruissellement est respectivement de 70, 58 et 67 % (Figures 95 et 96). Les composantes de type substances humiques y constituent la majorité du signal de fluorescence total, pour des pourcentages respectifs de 78, 81 et 77 %. Une augmentation moyenne de 32 % de la contribution des composantes de type substances humiques est observée entre la période de basses eaux (écoulement de base dominant) et les hautes eaux (ruissellement dominant).

Trois composantes de type substances humiques dominent le signal de fluorescence total pour ces trois événements en période de haut débits dominés par les apports de ruissellements (C1 : 23 %, C3 : 17 % et C2 : 10 %). Les composantes C1 ($r^2 = 0,547$; $p < 0,001$; $n = 24$) et C3 ($r^2 = 0,517$; $p < 0,001$; $n = 24$) sont corrélées avec les débits issus du ruissellement pour cette période. Ces observations sont en cohérence avec la nature supposée de ces composantes (Annexes A2.5 et A2.6). En effet, C1 est ubiquiste, de type substances humiques et évolue en concomitance avec les débits. Enfin, C3 est de type substances humiques issues d’une activité biologique récente. Sa présence en période de hautes eaux, peut être expliquée par des apports de composés biodégradables d’origine anthropique issus de ruissellements sur des terres agricoles. C2 n’est pas corrélée avec les débits de ruissellement ou d’écoulement de base. Cette composante de type substance humique d’origine terrestre sous forme oxydée, présente son maximum pour les pics de débits. Il en est de même avec C4, de type substances humiques terrestres sous forme réduite, ou sa contribution moyenne au signal de fluorescence total passe de 5,5 % (écoulement de base dominant) à 8,3 % lorsque les débits de la Marne sont dominés par des apports de ruissellements. Cela indique que ces composés de type substances humiques (C4) augmentent avec le débit de la Marne, en période de hautes eaux.

On notera que seul l’événement du 02/02/16 (Figure 95), présente une décomposition du débit de la Marne ($98 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) égale entre les apports de ruissellement (40 %) et les apports par écoulements de base (40 %), le reste du débit étant constitué des apports du lac réservoir Marne (20 %). Cet événement présente des pourcentages de contributions identiques des composantes de type substances humiques (78 %) et protéiques (22 %) avec l’événement du 01/12/15 ($85 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, ruissellement majoritaire), bien que les situations hydrologiques observées pour ces deux dates soient différentes.

➤ Tendances générales d’évolution de la MOD observées en Marne à Alfortville

Sur l’ensemble du suivi réalisé (Annexes A2.1 et A2.2), les évolutions de débits de la Marne sont corrélées à C1 ($r^2 = 0,600$; $p < 0,001$) et C4 ($r^2 = 0,548$; $p < 0,001$). Ces deux composantes sont aussi liées aux débits de ruissellement (C1 : $r^2 = 0,651$; $p < 0,001$; $n = 36$ et C4 : $r^2 = 0,615$; $p < 0,001$; $n = 36$).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

On notera que C2 est uniquement liée aux débits de ruissellement, avec un coefficient de détermination r^2 de 0,551 ($p < 0,001$; $n = 36$). Ainsi, les composantes de type substances humiques terrestres semblent être apportées par l'eau de ruissellement.

Les rapports C4/COD ($r^2 = 0,596$; $p < 0,001$; $n = 36$) et C1/COD ($r^2 = 0,542$; $p < 0,001$; $n = 36$) présentent également une corrélation avec le débit total mesuré sur le site d'Alfortville, signifiant que la MOD de type substances humiques augmente avec les débits mesurés en Marne. Le rapport C4/COD est corrélé avec le débit de ruissellement ($r^2 = 0,551$; $p < 0,001$; $n = 36$) et les débits issus de l'écoulement de base ($r^2 = 0,554$; $p < 0,001$). À l'inverse, le rapport C1/COD est uniquement lié aux débits de la Marne issus des écoulements de base ($r^2 = 0,643$; $p < 0,001$; $n = 36$) illustrant l'aspect ubiquitaire de cette composante en Marne.

En Marne, l'ensemble du suivi réalisé à Alfortville montre la présence majoritaire de composés de types substances humiques ($\approx 73\%$). On observera cependant différentes qualités et quantités de MOD fluorescente en fonction des débits, saisons, ou encore des conditions hydrologiques.

Les périodes de hauts débits sont dominées par des apports de composantes de type substances humiques avec par ordre de contribution décroissante les composantes C1, C3, C2, C4 et C7. Celles-ci sont majoritairement issues du ruissellement. En période de bas débits, une MOD de type protéique (C10) peut être ponctuellement observée lors d'importantes activités bactériennes autochtones.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.2.4.2. Suivi de la MOD fluorescente en Seine à Choisy

Les chroniques de débits (Alfortville), concentrations en COD et d’intensités de fluorescence des composantes PARAFAC observées en Seine (Choisy) de juillet 2015 à juin 2016, sont présentées dans la Figure 97. Le pourcentage de contribution de chaque composante au signal de fluorescence total en Seine est illustré Figure 98 sur l’ensemble du suivi.

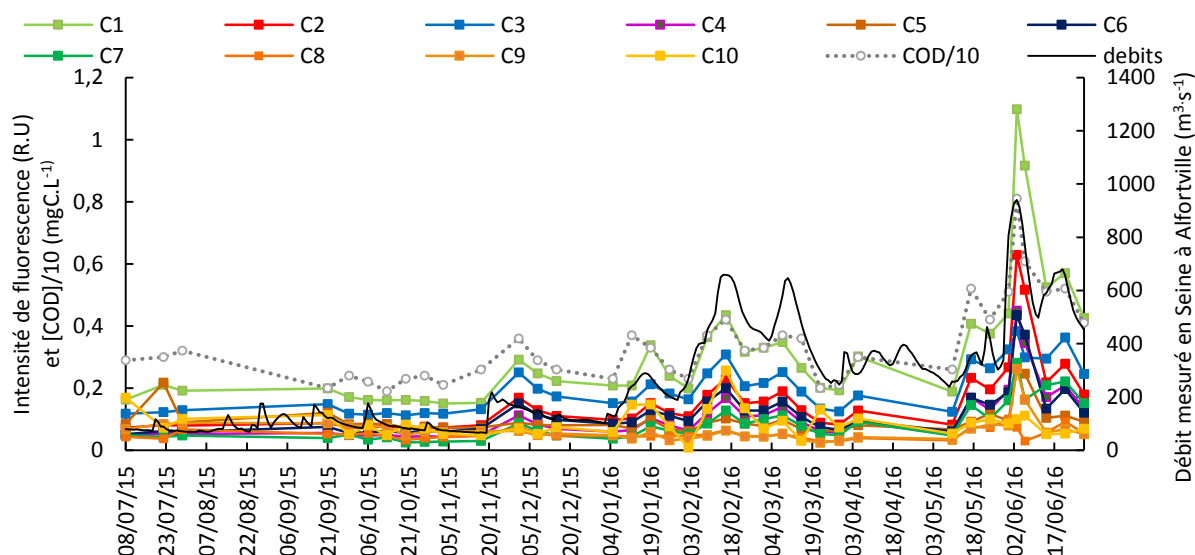


Figure 97 : Évolution de l’intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, de la concentration en COD/10 à Choisy ainsi que du débit en Seine, de juillet 2015 à juin 2016

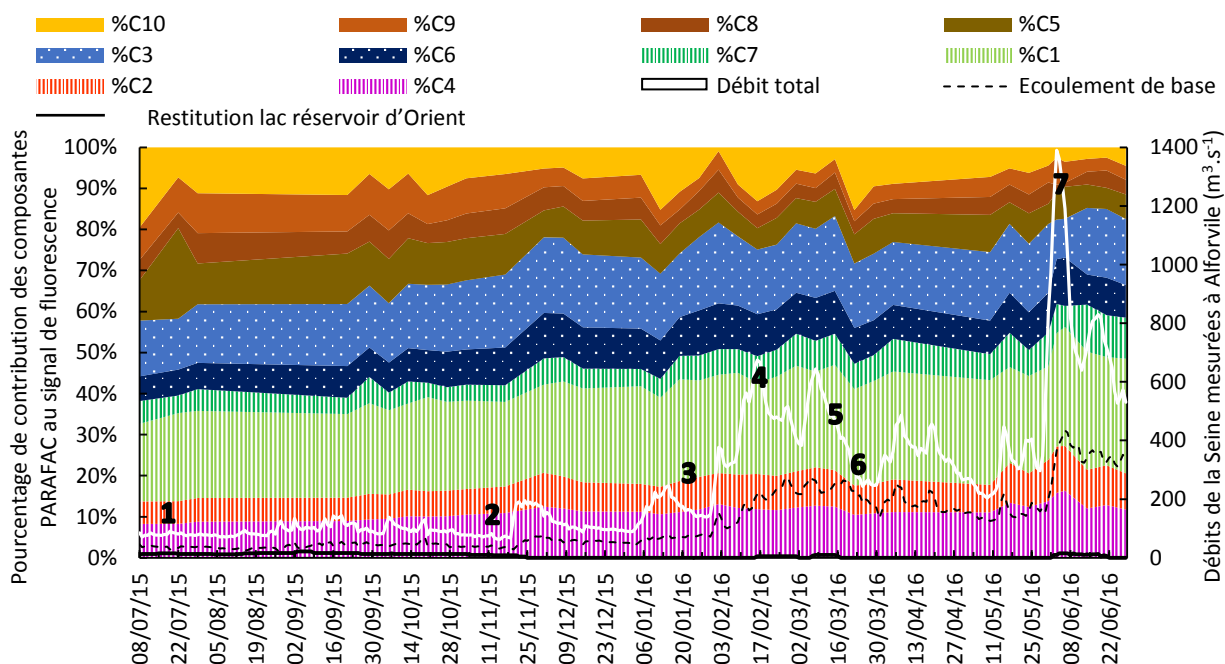


Figure 98 : Chronique de l’évolution du pourcentage de contribution de l’intensité de fluorescence pour les 10 composantes (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures) PARAFAC au signal de fluorescence total et décomposition des débits observés en Seine à Choisy de juillet 2015 à juin 2016

Pour l’ensemble du suivi, la matière organique fluorescente observée en Seine (Figure 97) est dominée par les composés type substances humiques (C1) pour une moyenne de contribution au signal de fluorescence total de 24 % (Figure 98). Comme l’illustre le Tableau 22, la composante C1 présente une intensité de fluorescence moyenne annuelle de 0,27 R.U (0,15 – 0,57 R.U).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

La composante C3 de type substances humiques issues d’une activité biologique récente, présente la seconde contribution majeure au signal de fluorescence total observée en Seine (16 %), avec des intensités de fluorescence moyennes de 0,19 R.U (0,11 - 0,36 R.U) entre juillet 2015 et juin 2016. Enfin, la troisième contribution majeure au signal de fluorescence moyen annuel est observée pour la composante C2 de type substances humiques terrestres (11 %) avec une valeur moyenne d’intensité de 0,13 R.U (0,07 - 0,28 R.U). Les autres composantes présentent toutes des contributions moyennes annuelles inférieures à 10 %.

Des différences d’intensités de fluorescence sont observées en Seine entre les périodes de basses et hautes eaux (Tableau 22). En période de basses eaux (08/07/15 - 17/11/15), on observe les plus faibles intensités de fluorescence moyennes (0,05 - 0,17 R.U). Celles-ci sont plus importantes en période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), où l’on observe selon les composantes, une gamme d’intensités de fluorescence moyenne comprises entre 0,05 et 0,32 R.U. Les intensités de fluorescence mesurées en Seine sont donc plus faibles en période de bas débits qu’en période de hauts débits.

L’intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques augmente considérablement en période de hautes eaux (environ 100 %) par rapport à la période de basses eaux. Pour les composantes de type protéique, l’intensité de fluorescence varie peu avec une diminution en période de hautes eaux d’environ 20 à 30 % pour C5 et C9, une stabilité pour C8 et même une légère augmentation d’environ 10 % pour C10. En période de hautes eaux le signal de fluorescence est donc nettement plus associé à de la MOD de type humique.

Tableau 22 : Intensité moyenne de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l’ensemble du suivi en Seine (Choisy) ainsi qu’en période de hautes et basses eaux.

Composantes PARAFAC		Type substances humiques					Type protéique				
		C4	C2	C7	C1	C6	C3	C5	C8	C9	C10
Intensité moyenne (R.U)	Année de suivi	0,09	0,13	0,08	0,27	0,10	0,19	0,09	0,05	0,06	0,09
	Basses eaux (08/07/15-17/11/15)	0,05	0,08	0,04	0,17	0,06	0,12	0,10	0,05	0,07	0,08
	Hautes eaux (17/11/15-28/06/16)	0,11	0,16	0,10	0,32	0,12	0,22	0,08	0,05	0,05	0,09

La contribution des composantes de type protéique (C10, C9, C8, C5) au signal de fluorescence total, passe de 37 % à 22 % (Figure 99) entre la période de basses et hautes eaux. Les composantes de type substances humiques (C1, C2, C3, C4, C6, C7) représentent une proportion plus importante au signal total de fluorescence de la MOD en hautes eaux (78 %) qu’en basses eaux (63 %).

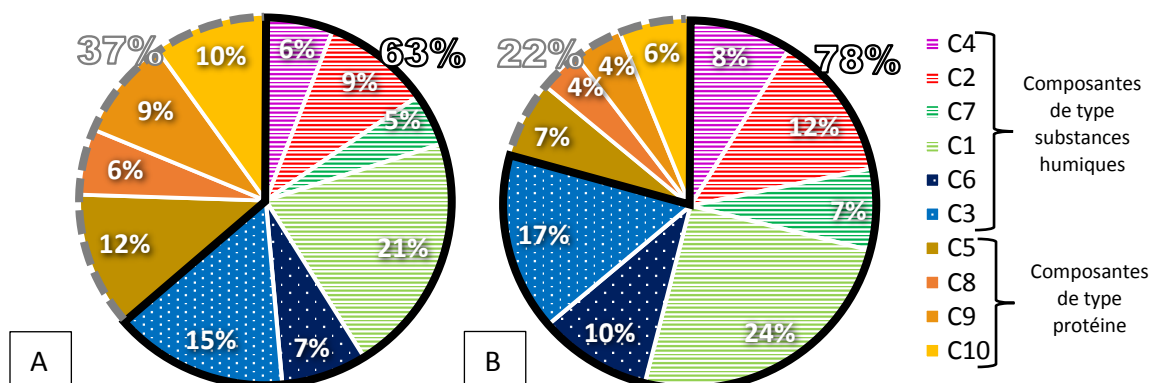


Figure 99 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses eaux (08/07/15-17/11/15 et B) hautes eaux (17/11/15-28/06/16) en Seine à Choisy (type protéine : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures)

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Sept situations hydrologiques d’intérêt ont été sélectionnées selon différents critères tels que la saison, les débits et la proportion du ruissellement et de l’écoulement de base dans le débit total. Les contributions de chaque composante au signal de fluorescence total, le pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et type protéique (pointillés gris), ainsi qu’un histogramme des intensités de fluorescence pour ces différents événements sont présentés dans les Figures 100 et 101.

➤ **Période de bas débits de la Seine**

En période de basses eaux (08/07/15 - 17/11/15), le débit de la Seine est soutenu par les apports du lac réservoir de la Seine (lac d’Orient) qui peuvent représenter jusqu’à 20 % du débit total. Le 22/07/15 (Figure 100), le signal de fluorescence total présente 42 % de composantes fluorescentes de type protéique, composé à 45 % de la composante C10. Cette composante de type tyrosine est probablement issue d’une activité biologique. Les composantes de type substances humiques représentent 58 % du signal total de fluorescence. Les composantes C1 (type acides fulviques) et C3 (type humiques origine biologique) constituent 19 et 14 % du signal de fluorescence total pour cette date.

Le prélèvement du 17/11/15 (Figure 100) illustre une situation hydrologique associant des bas débits et une diminution du soutien des débits par le lac réservoir d’Orient (11 %). L’écoulement de base représente 49 % du débit total en Seine. Les composantes de type substances humiques (69 %) dominent le signal de fluorescence. Une diminution d’environ 60 % de la composante C10 (19 à 7 %) entre le 22/07/15 et le 17/11/15 est observée. Les composantes C1, C3 et C2 (type substances humiques terrestres) représentent respectivement 21, 18 et 11 % du signal de fluorescence total mesuré. Enfin, on notera qu’aucune corrélation ($r^2 < 0,5$; $p > 0,05$; $n = 11$) n’est observée entre les indices de fluorescence et la décomposition des débits de la Seine en période de basses eaux (Annexes A.9 et A.10).

➤ **Période de hauts débits de la Seine**

En période de hautes eaux (17/11/15 - 28/06/16), la contribution du lac d’orient au débit total est négligeable (<1 %). La proportion du débit total provenant du ruissellement ou des écoulements de base varie fortement lors des différents événements de crue ce qui entraîne des variations qualitatives de la MOD.

Le 23/03/16 (Figure 101), les écoulements de base représentent 77 % du débit de la Seine. Les composantes de type substances humiques représentent 72 % du signal de fluorescence : les composantes C1 (24 %), C3 (16 %) et C2 (10 %) dominent le signal de fluorescence total. On notera que la composante C10 représente plus de 53 % du signal de fluorescence des composantes de type protéique et 15 % du signal total de fluorescence.

Les 26/01/16 et 15/03/16 présentent des pourcentages de contributions d’écoulements de base équivalents de 53 % et 54 % (Figure 100). Les composantes de type substances humiques représentent 75 % du signal total de fluorescence avec les composantes C1 (24 %), C3 (18 %) et C2 (12 %) dominant le signal de fluorescence.

Les pics de débits de la Seine du 16/02/16 ($658 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et 03/06/16 ($940 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) présentent un débit constitué à 67 et 73 % de ruissellement. Le prélèvement du 03/06/16 présente un pourcentage de fluorescence total attribuée aux composés de type substances humiques plus important que celui observé le 16/02/16 (83 % vs. 76 %).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

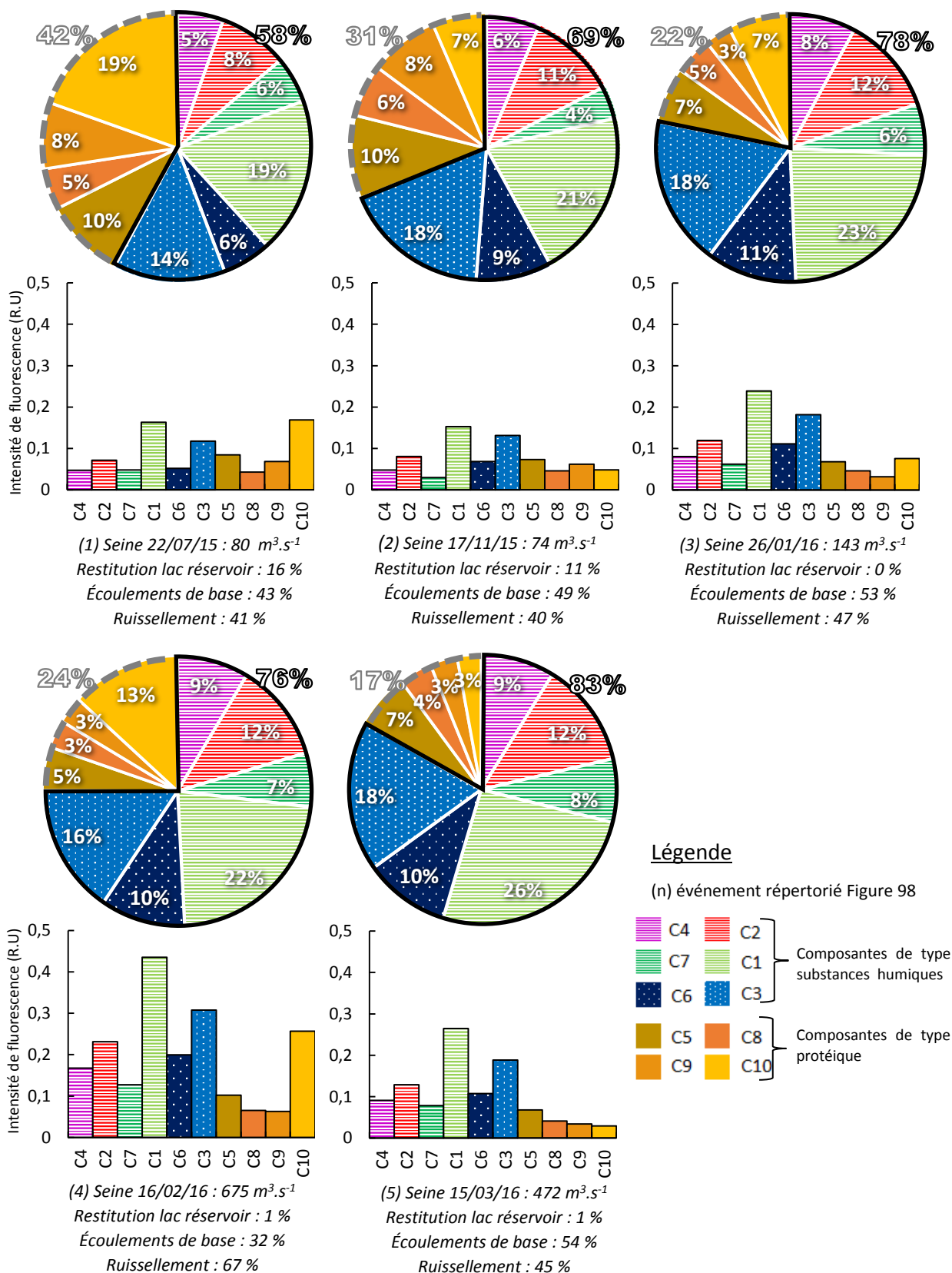


Figure 100 : Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Seine (Choisy) pour les : 1) 22/07/15 ; 2) 17/11/15 ; 3) 26/01/16 ; 4) 16/02/16 ; 5) 15/03/16. (Type protéine : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

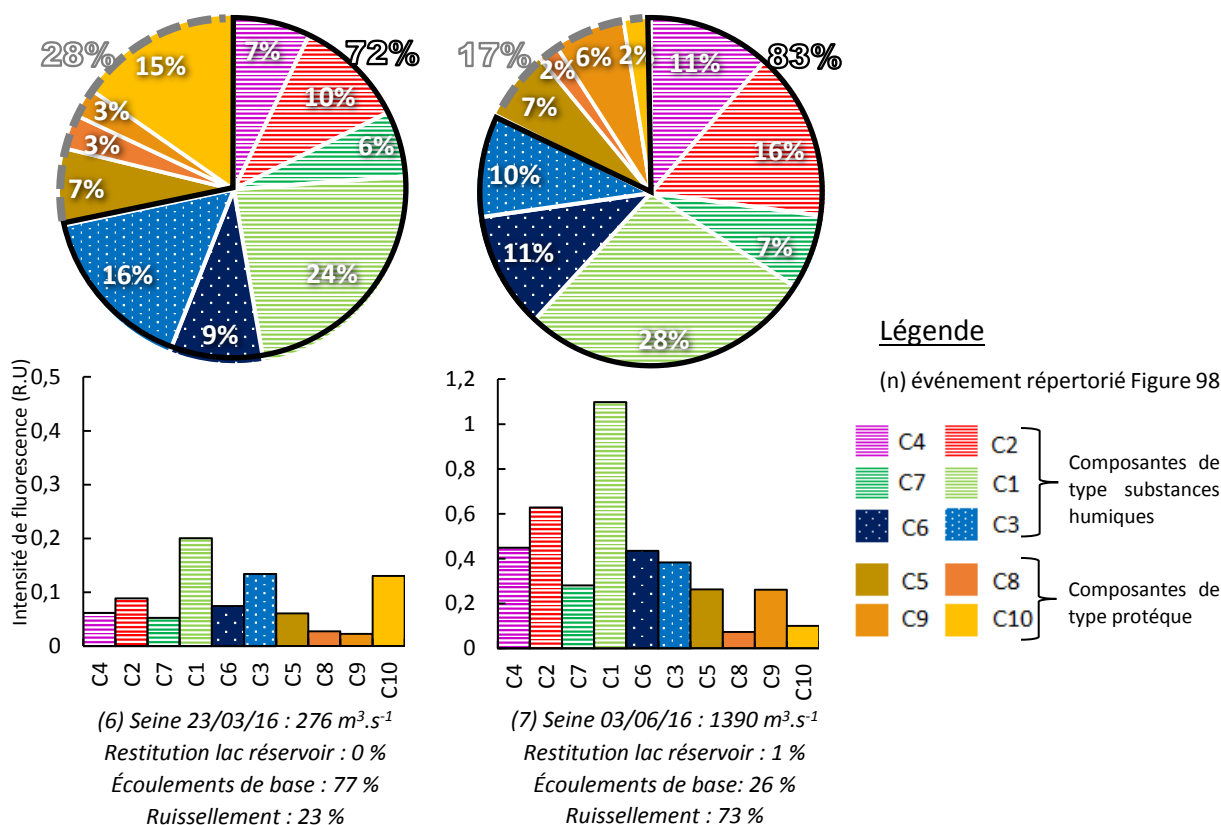


Figure 101 : Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Seine (Choisy) pour les : 6) 23/03/16 ; 7) 03/06/16. (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).

La composante C1 représentant un mixte de MOD fluorescente de type substances humiques (acides fulviques) ubiquitaires dans de nombreux cours d'eau (Stedmon et Markager, 2005) contribue à la majorité du signal de fluorescence total observé. Sa contribution passe de 22 à 28 % entre le 16/02/16 et 06/06/16 (Figures 100 et 101). Le même phénomène est visible pour la composante C2 de type MOD d'origine terrestre qui présente un pourcentage de fluorescence total passant de 12 à 16 %. La composante C3 liée à la MOD de type substances humiques d'origine biologique présente une diminution en passant de 16 à 10 %. Ce phénomène peut être associé à la présence d'une MOD fluorescente de plus grande maturité, d'origine terrestre, apportée par ruissellement.

Enfin, la composante C4 associée à une MOD d'origine terrestre présente sa contribution la plus importante lors de la crue du 03/06/16 pour 12 % du signal de fluorescence total (Figure 101). Ces observations sont en accord avec les corrélations observées (Annexes A.11 et A.12) entre les débits mesurés en Seine, les débits ruisselés et les intensités de fluorescence de C4 ($r^2 = 0,652-0,679$; $p < 0,001$; $n = 24$), C1 ($r^2 = 0,613 - 0,552$; $p < 0,001$; $n = 24$), C2 ($r^2 = 0,594-0,671$; $p < 0,001$; $n = 24$), C3 ($r^2 = 0,533-0,607$; $p < 0,001$; $n = 24$). Enfin, le rapport C7/COD est lié aux débits mesurés ($r^2 = 0,599$; $p < 0,001$; $n = 24$), ainsi qu'aux débits des écoulements de surfaces ($r^2 = 0,691$; $p < 0,001$; $n = 24$) en période de hauts débits.

➤ Tendances générales en Seine

Le débit total de la Seine et le débit ruisselé sont liés aux composantes de type substances humiques tels que : C4 ($r^2 = 0,768-0,770$; $p < 0,001$; $n = 35$), C7 ($r^2 = 0,751-0,647$; $p < 0,001$; $n =$

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

35), C1 ($r^2 = 0,738-0,674$; $p < 0,001$; $n = 35$), C2 ($r^2 = 0,732-0,765$; $p < 0,001$; $n = 35$), C3 ($r^2 = 0,690-0,717$; $p < 0,001$; $n = 35$) et C6 ($r^2 = 0,623-0,692$; $p < 0,001$; $n = 35$) (Annexes A2.7 et A2.8).

A l'opposé, C7 ($r^2 = 0,653$; $p < 0,001$; $n = 35$), C1 ($r^2 = 0,595$; $p < 0,001$; $n = 35$) et C4 ($r^2 = 0,531$; $p < 0,001$; $n = 35$) sont liées aux écoulements de base alors qu'aucune corrélation n'a été trouvée pour C2, C3 et C6.

En ce qui concerne les composantes de type protéique, aucune corrélation n'est observée avec les données de débits ainsi que de ruissellement.

Les rapports C7/COD ($r^2 = 0,697$; $p < 0,001$; $n = 35$) et C4/COD ($r^2 = 0,630$; $p < 0,001$; $n = 35$) sont corrélés avec le débit total mesuré à Choisy, signifiant que la MOD de type substances humiques représente une proportion plus importante de la MOD totale lorsque les débits mesurés en Seine augmentent. On observera néanmoins que ces deux rapports sont aussi liés aux débits ruisselés et aux écoulements de base : C7/COD ($r^2 = 0,511-0,761$; $p < 0,001$; $n = 35$) et C4/COD ($r^2 = 0,580-0,514$; $p < 0,001$; $n = 35$).

Le suivi réalisé en Seine à Choisy, a permis de mettre en évidence une MOD principalement de type substances humiques pour l'ensemble de la période étudiée ($\approx 75\%$). Néanmoins, différentes qualités et quantités de MOD fluorescente sont observées en fonction des débits, saisons, ou encore des conditions hydrologiques de la Seine.

Les périodes de hauts débits sont dominées par des apports de composantes de type substances humiques terrestres provenant du ruissellement (C4). On observe par ordre décroissant de contributions les composantes : C1, C3, C4, C2 et C7. A l'inverse, en périodes de bas débits une MOD de type protéique (C10) potentiellement issue des activités bactériennes autochtones est ponctuellement observé.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.2.4.3. Suivi de la MOD fluorescente en Oise à Conflans-Sainte-Honorine

Les chroniques de débits, concentrations en COD et d’intensités de fluorescence des composantes PARAFAC observées en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) de juillet 2015 à juin 2016, sont présentées dans la Figure 102. Le pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en Seine est illustré Figure 103 sur l’ensemble du suivi.

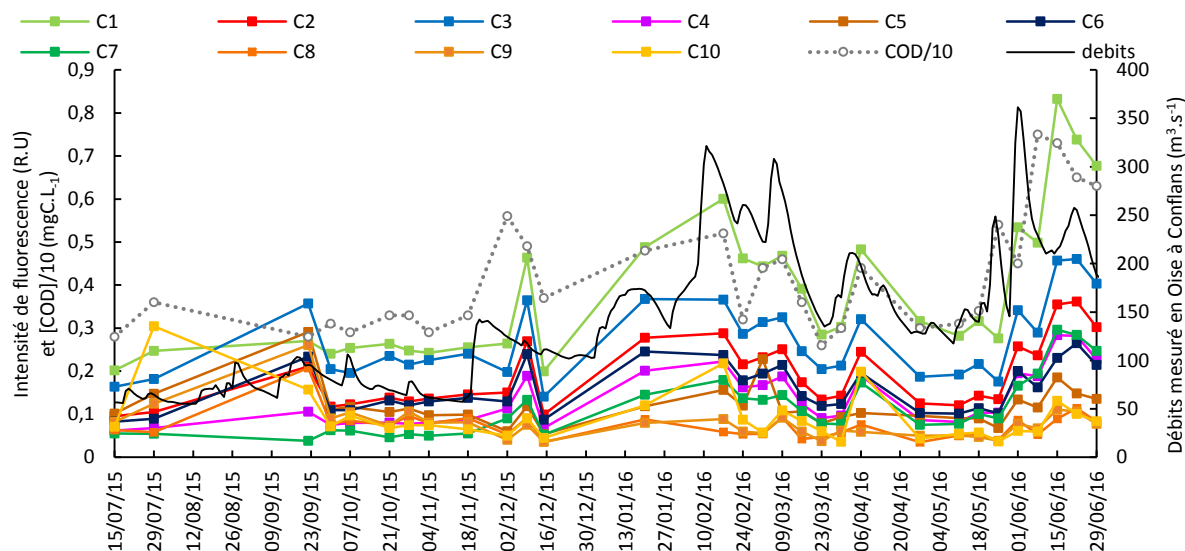


Figure 102 : Chronique de l’intensité de fluorescence des composantes PARAFAC, du débit ainsi que de la concentration en COD en Oise à Conflans-Sainte-Honorine, de juillet 2015 à juin 2016

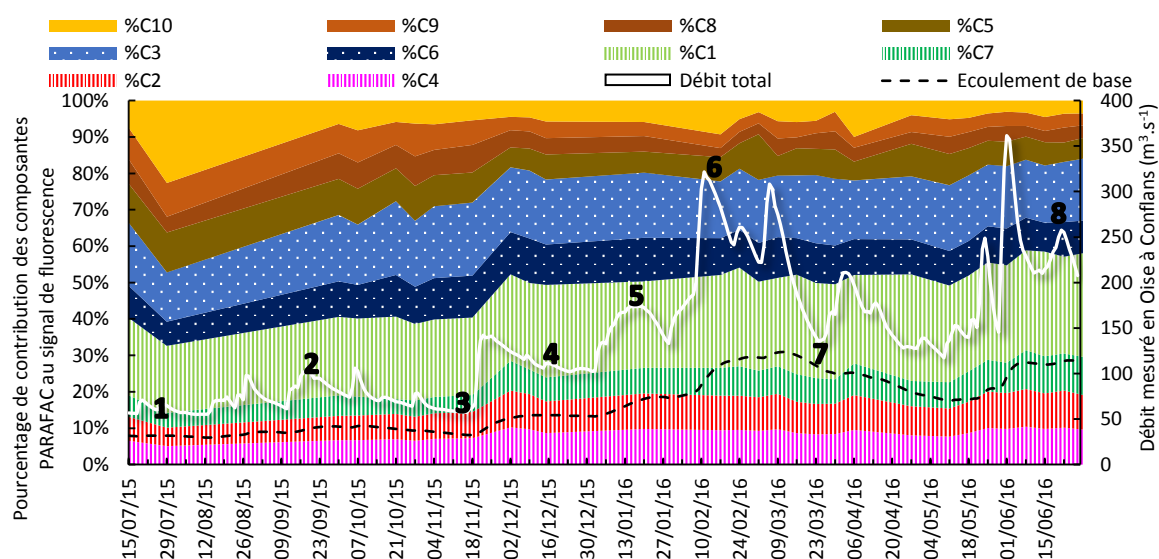


Figure 103 : Chronique de l’évolution du pourcentage de contribution de l’intensité de fluorescence pour les 10 composantes (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures) PARAFAC au signal de fluorescence total et décomposition des débits observés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine de juillet 2015 à juin 2016

Pour l’ensemble du suivi, la matière organique fluorescente observée en Oise (Figure 102) est dominée par les composés de type substances humiques (C1) pour une moyenne de 24 % du signal de fluorescence total (Figure 103). Comme l’illustre le Tableau 23, C1 de type substances humiques présente une intensité de fluorescence moyenne annuelle de 0,39 R.U (0,20 - 0,83 R.U).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Les composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente (C3), présentent la seconde contribution majeure au signal de fluorescence total observé en Oise (17 %). Les intensités de fluorescence de C3 sont en moyenne de 0,27 R.U (0,14 - 0,46 R.U) de juillet 2015 à juin 2016. La troisième contribution majeure au signal de fluorescence moyen annuel est observée pour C2 (12 %) avec une valeur moyenne d’intensité de 0,19 R.U (0,10 - 0,36 R.U). Enfin, C6 représente 10 % du signal de fluorescence moyen annuel observé en Oise avec une valeur de 0,16 R.U (0,08 - 0,26 R.U). Les autres composantes présentent toutes des contributions moyennes annuelles inférieures à 10 %.

Tableau 23 : Intensités moyenne de fluorescence des dix composantes PARAFAC pour l’ensemble du suivi en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) ainsi qu’en période de hautes et basses eaux.

Composantes PARAFAC		Type substances humiques						Type protéique			
		C4	C2	C7	C1	C6	C3	C5	C8	C9	C10
Intensité moyenne (R.U)	Année de suivi	0,14	0,19	0,12	0,39	0,16	0,27	0,11	0,07	0,07	0,09
	Basses eaux (15/07/15-18/11/15)	0,08	0,12	0,06	0,24	0,11	0,21	0,11	0,08	0,09	0,10
	Hautes eaux (18/11/15-29/06/16)	0,16	0,21	0,14	0,44	0,17	0,29	0,11	0,06	0,07	0,09

Des différences d’intensités de fluorescence sont observées en Oise entre les périodes de basses et hautes eaux (Tableau 23). En période de basses eaux (08/07/15 - 18/11/15), pour les composantes de type substances humiques, les plus faibles intensités de fluorescence sont observées, avec des valeurs d’intensités moyennes comprises entre 0,06 et 0,24 R.U. L’intensité de fluorescence des composantes de type substances humiques augmente considérablement en période de hautes eaux, de 50 % environ pour C6 à 100 % pour C4. Pour les composantes de type protéique, l’intensité de fluorescence varie peu avec une diminution en période de hautes eaux d’environ 20 à 30 % pour C8 et C9, 10 % pour C10 et une stabilité pour C5.

Outre des variations d’intensités de fluorescence, des modifications de la signature de fluorescence de la MOD en Oise sont également visibles pour ces deux périodes. Entre les basses et hautes eaux, la contribution des composantes PARAFAC de type protéique (C10, C9, C8, C5) au signal de fluorescence total, passe de 33 à 20 % (Figure 104). Ainsi, les composantes de type substances humiques (C1, C2, C3, C4, C6, C7) présentent une contribution plus importante au signal total de fluorescence de la MOD en hautes eaux (80 %) qu’en basses eaux (67 %).

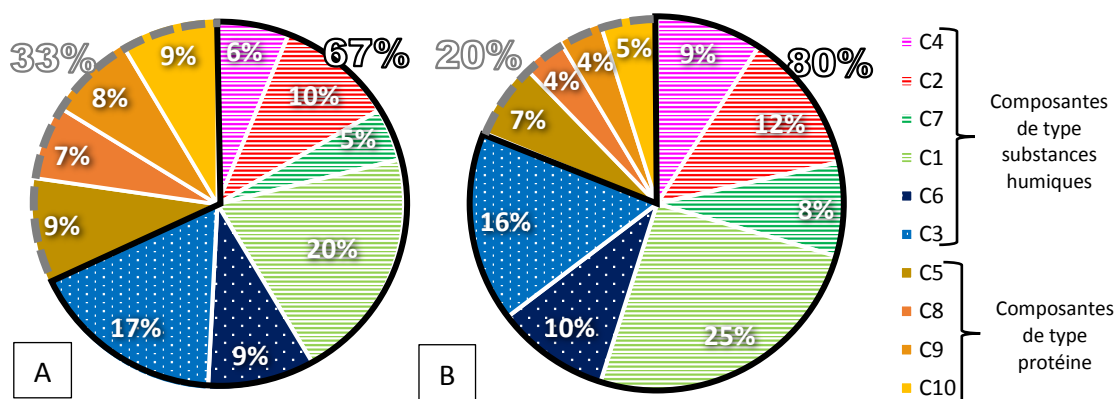


Figure 104 : Pourcentage de contribution de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total en A) basses eaux (08/07/15-18/11/15) et B) hautes eaux (18/11/15-29/06/16) en Oise, à Conflans-Sainte-Honorine (type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures)

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Sept situations hydrologiques d’intérêt ont été sélectionnées selon différents critères tels que la saison, les débits et la décomposition des débits observés en Seine. Les contributions de chaque composante au signal de fluorescence total, le pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et type protéique (pointillés gris), ainsi qu’un histogramme des intensités de fluorescence pour ces différents événements sont présentés dans les Figures 105 et 106.

➤ Périodes de bas débits en Oise

En période de basses eaux, trois événements ont été particulièrement observés. Le 29/07/15 (Figure 105), le signal de fluorescence total est composé à 54 % de composantes de type substances humiques dominé par les composantes C1 (18 %) et C3 (13 %). Les composantes de type protéique représentent 46 % du signal de fluorescence total observé et présentent une importante contribution de la composante C10 (47 % du total des composantes protéiques) et de la composante C5 (23 %).

Le 22/09/15 (Figure 105), la répartition du signal de fluorescence total entre les composantes de type substances humiques (58 %) et de type protéique (42 %) est similaire au 29/07/15. Néanmoins la proportion de contribution au signal de fluorescence total de chacune des composantes de type protéique est modifiée entre ces deux dates. Ainsi, la composante C10 ne représente plus que 7 %, au lieu des 22 % observés le 29/07/15.

Par ailleurs, la composante C9 de type tyrosine est anti-corrélée au pourcentage de débit lié aux écoulements de base ($r^2 = 0,509$; $p < 0,001$; $n = 9$) et positivement corrélée au pourcentage de débits ruisselés en Oise ($r^2 = 0,509$; $p < 0,001$; $n = 9$) (Annexes A2.15 et A2.16). Le même phénomène est observé avec le rapport C9/COD ($r^2 = 0,593 - 0,594$; $p < 0,001$; $n = 9$).

➤ Période de hauts débits en Oise

En période de hautes eaux (18/11/15-29/06/16), la MOD fluorescente observée en Oise est composé en moyenne de 80 % de composantes de type substances humiques avec un signal de fluorescence dominé par les contributions de C1 (25 %), C3 (16 %), C2 (12 %) et C7 (8 %). Le reste du signal de fluorescence total est composé à 20 % de composantes de type protéique.

En outre, bien que le signal de fluorescence présente des pics d’intensités en concordance avec les pics de débits observés en Oise, la composition de la MOD fluorescente observée ne varie pas. Ce phénomène est également observé indépendamment des pourcentages de contributions des écoulements de base et du ruissellement et concorde avec l’absence de corrélations entre les différentes origines des débits de l’Oise et les intensités de fluorescence en période de hauts débits.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

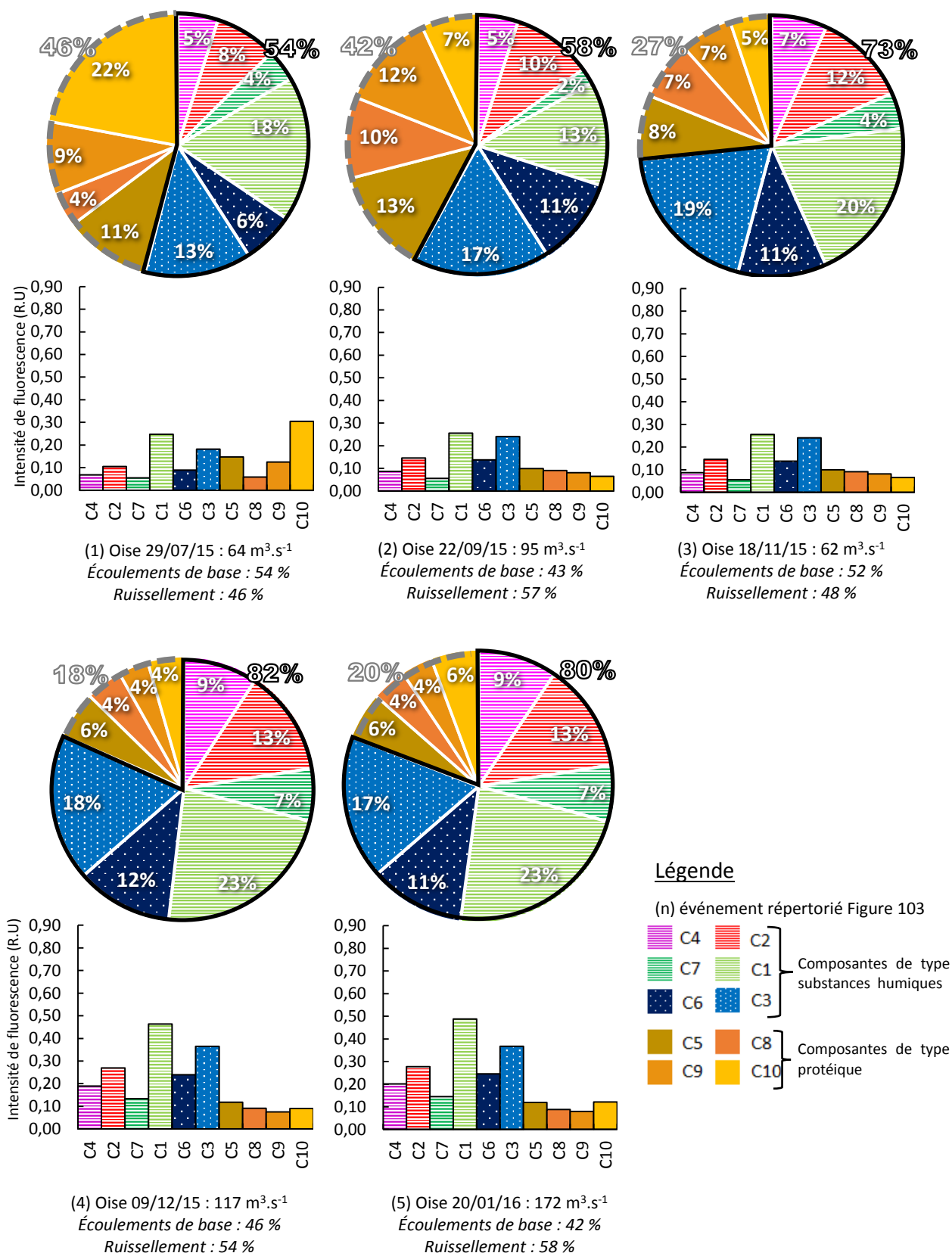


Figure 105 : Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) pour les 1) 29/07/15 ; 2) 22/09/15 ; 3) 18/11/15 ; 4) 09/12/15 ; 5) 20/01/16 ; (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

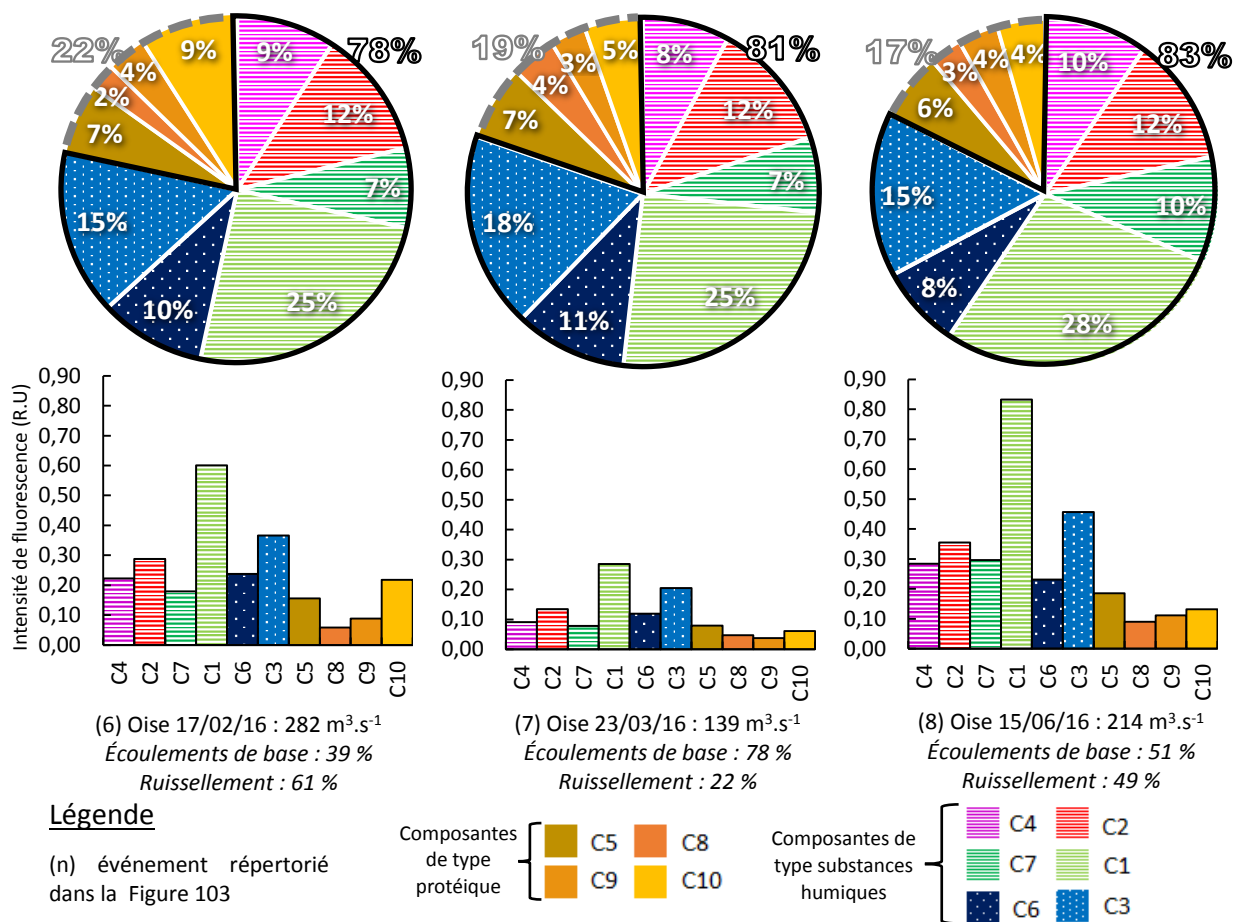


Figure 106: Pourcentage de contribution du signal de fluorescence de chaque composante PARAFAC au signal de fluorescence total mesuré en Oise (Conflans-Sainte-Honorine) pour les : 6) 17/02/16 ; 7) 23/03/16 ; 8) 15/06/16 (Type protéique : plein, type substances humiques biologique : petits points, type substances humiques : hachures).

➤ Tendances générales

Aucune composante de fluorescence n'est corrélée avec les débits de l'Oise et ses différentes contributions (écoulement de base, ruissellement). Seul le rapport C7/COD présente une relation avec les débits de l'Oise ($r^2 = 0,535$; $p < 0,001$; $n = 29$) (Annexes A2.13 et A2.14).

A Conflans-Sainte-Honorine, la quantité de MOD observée est en moyenne 79 % de type substances humiques et 21 % de type protéique. On observera néanmoins des différences de contributions de certaines composantes dans le compartiment des composés de type protéique dans le temps.

En période de hautes eaux, les plus importantes contributions sont observées pour les composantes de type substances humiques avec par ordre décroissant : C1, C3, C2 et C4.

On observe en période de basses eaux une contribution ponctuelle de C10 (type tyrosine) qui semble être potentiellement liée à une activité autochtone.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.2.4.4. Comparaison de la MOD fluorescente observée en Marne, Seine et Oise

Après avoir étudié les variations de MOD et de ses caractéristiques en Marne, Seine et Oise, cette partie présente une comparaison de la MOD présente dans ces trois cours d’eau. Le Tableau 24 présente les intensités moyennes de fluorescence des composantes observées sur l’ensemble du suivi mais également en hautes et basses eaux pour les points localisés en amont de la Marne (Alfortville), la Seine (Choisy) et l’Oise (Conflans-Sainte-Honorine).

Tableau 24 : Intensités de fluorescence moyennes des composantes PARAFAC observées pour la Marne (Alfortville), Seine (Choisy) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) sur l’ensemble du suivi ainsi qu’en hautes et basses eaux.

Composantes PARAFAC			Type substances humiques					Type protéique				
			C4	C2	C7	C1	C6	C3	C5	C8	C9	C10
Intensité moyenne de fluorescence (R, U)	Année de suivi	Marne	0,07	0,11	0,11	0,21	0,10	0,17	0,08	0,06	0,06	0,08
		Seine	0,09	0,13	0,08	0,27	0,10	0,19	0,09	0,05	0,06	0,09
		Oise	0,14	0,19	0,12	0,39	0,16	0,27	0,11	0,07	0,07	0,09
	Basses eaux (08/07/15- 18/11/15)	Marne	0,05	0,07	0,11	0,15	0,08	0,14	0,09	0,07	0,08	0,10
		Seine	0,05	0,08	0,04	0,17	0,06	0,12	0,10	0,05	0,07	0,08
		Oise	0,08	0,12	0,06	0,24	0,11	0,21	0,11	0,08	0,09	0,10
	Hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16)	Marne	0,08	0,12	0,10	0,24	0,11	0,19	0,08	0,06	0,05	0,07
		Seine	0,11	0,16	0,10	0,32	0,12	0,22	0,08	0,05	0,05	0,09
		Oise	0,16	0,21	0,14	0,44	0,17	0,29	0,11	0,06	0,07	0,09

Sur l’ensemble du suivi, indépendamment du cours d’eau étudié, les composantes de type substances humiques (C1, C2, C3, C4, C6, C7) présentent une gamme d’intensités moyennes de fluorescence plus élevées (0,08 - 0,39 R.U) que les composantes de type protéique (0,05 - 0,11 R.U). Les intensités moyennes annuelles des composantes de type protéique (C9 et C10) sont très proches en Marne, Seine et Oise. Pour les composantes C5 et C8 des écarts d’environ 40 % sont observés respectivement entre la Marne et l’Oise et entre la Seine et l’Oise. L’Oise présente systématiquement les intensités de fluorescence les plus élevées pour les composantes de type protéique alors que la Seine présente au contraire les valeurs les plus faibles (hormis C5).

En ce qui concerne les composantes de type substances humiques, les écarts observés entre les trois rivières sont beaucoup plus importants. Globalement, c’est l’Oise encore qui présente les valeurs le plus élevées et la Marne les valeurs les plus faibles, hormis pour la composante C7 pour laquelle c’est la Seine qui présente la plus faible valeur. Pour les composantes C4, C2 et C1, l’intensité de fluorescence augmente de 70 à 100 % entre la Marne et l’Oise et de 30 à 60 % pour les composantes C7, C6 et C3.

Le signal de fluorescence peut varier de manière assez importante entre les périodes de basses eaux et de hautes eaux avec globalement des intensités plus faibles en hautes eaux pour les composantes de type protéique, alors qu’elles sont nettement plus élevées pour les composantes de type substances humiques. Dans le cas de composantes protéiques, les intensités sont plus faibles en hautes eaux qu’en basses eaux. La composante C5 baisse de 10 à 20 % en hautes eaux en Marne et en Seine alors qu’elle reste constante dans l’Oise. La composante C10 baisse de 30 % en Marne alors qu’elle augmente de plus de 10% en Seine entre les basses eaux et les hautes eaux.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Les composantes de type substances humiques augmentent globalement de 60 à 100 % en hautes eaux pour les trois rivières sauf dans le cas de la composante C7 en Marne qui est stable alors qu'elle augmente de plus de 100 % en Seine et Oise. Ainsi l'Oise présente une signature plus humique que la Seine et la Marne.

➤ Répartition du signal de fluorescence total sur l'ensemble du suivi

Sur l'année, la répartition du pourcentage de fluorescence total entre les composantes de type substances humiques et les composantes protéiques est assez similaire pour les trois rivières (Figure 107). Les composantes fluorescentes de type substances humiques (C2, C1, C3, C4, C6, C7) constituent 73 et 75 % du signal total de fluorescence de la MOD en Marne et la Seine indiquant la présence majoritaire de MOD fluorescente de type substances humiques pour ces deux cours d'eaux. Pour l'Oise, le caractère humique est légèrement plus élevé avec un pourcentage plus important pour ce type de composantes (79 %).

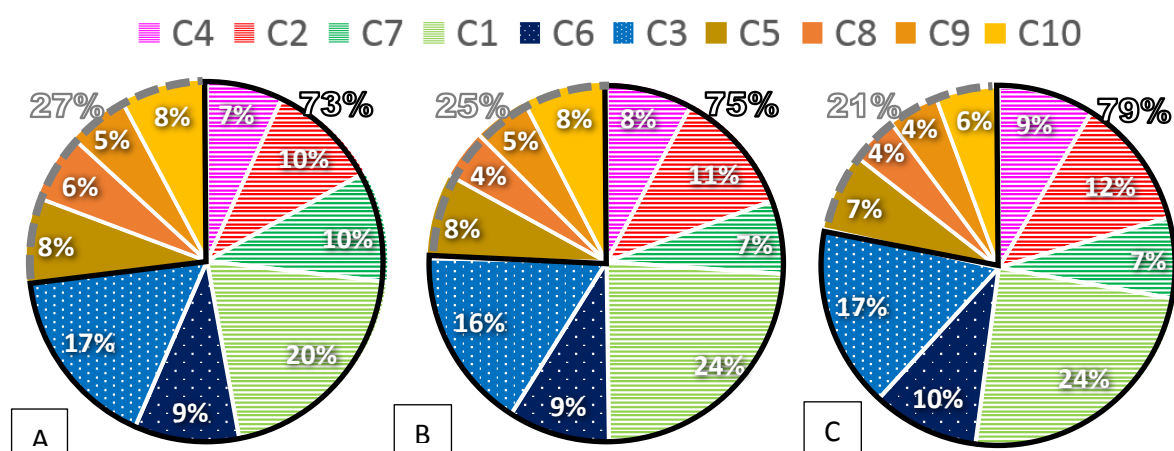


Figure 107 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne (Alfortville), (B) Seine (Choisy), (C) Oise (Conflans-Sainte-Honorine) moyenné sur l'ensemble du suivi de juillet 2015 à juin 2016 avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

C1 (20 - 24 %) et C3 (17 %) dominent le signal de fluorescence total pour les trois rivières (Figure 107) avec toutefois des valeurs 20 % plus faibles pour C1 en Marne. On peut observer que les composantes les plus humiques C2 et C4 présentent leurs plus importantes contributions en Oise (12 et 9 %) en comparaison des autres cours d'eaux.

C7 de type substances humiques (sous-produits de dégradation) est nettement plus élevée en Marne, sa contribution au signal de fluorescence total (10 %) est près de 50 % plus élevée que pour la Seine et l'Oise (7 %). La composante C8 est 50 % plus élevée en Marne comparée à la Seine et à l'Oise.

➤ Répartition du signal de fluorescence total en période de bas débits

Tout comme pour le suivi global, on observe pour la période des bas débits (Figure 108), une contribution des composantes de type substances humiques plus élevée en Oise (67 %) qu'en Marne (64 %) et en Seine (63 %). Une proportion plus importante du signal de fluorescence total est attribuée aux composantes de type protéique en Marne (36 %) et en Seine (37 %) qu'en Oise (33 %).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

On observera également des différences de répartitions du signal de fluorescence de certaines composantes pour les trois cours d’eau étudiés. En Marne, C7 représente 12 % du signal de fluorescence moyen en basses eaux, alors que C7 ne représente que 5 % du signal en Oise et en Seine. La Seine et l’Oise présentent un pourcentage de C1 plus élevé (21 – 20 %) qu’en Marne (16 %). Enfin, on notera que la contribution de C2 est la plus importante en Oise (10 %).

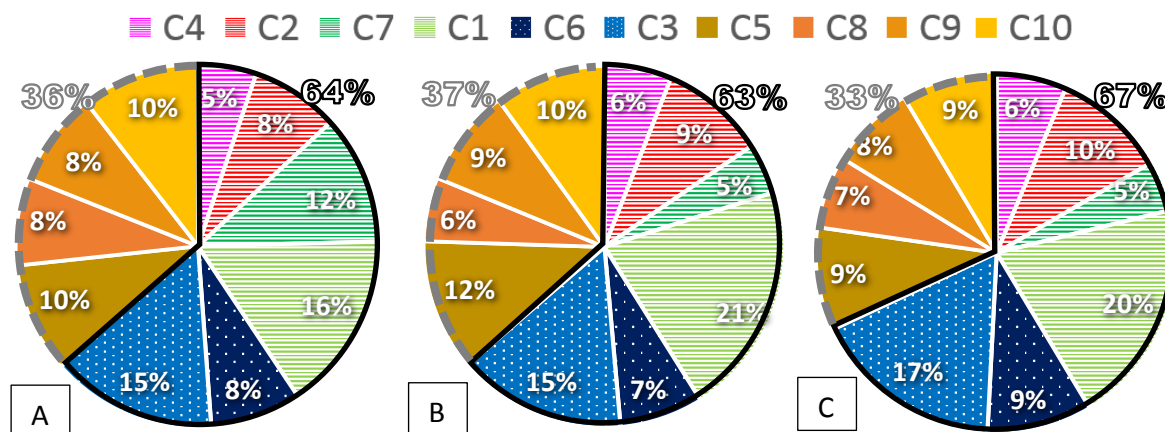


Figure 108 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne, (B) Seine, (C) Oise moyenné sur l’ensemble de la période des bas débits (08/07/15-18/11/15) avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

➤ Répartition du signal de fluorescence total en période de hauts débits

En période de hauts débits (Figure 109), on observe un signal de fluorescence moyen dominé par les composantes de type substances humiques pour les trois cours d’eau. Cependant, celui-ci est plus important en Oise (80 %) qu’en Seine (78 %) et en Marne (77 %).

En effet, la MOD observée en Oise présente les plus importantes contributions de C1 (25 %), C2 (12 %) et C4 (9 %). On observera néanmoins que la Marne présente la contribution la plus importante en C7 (10 %) comparée aux autres cours d’eau (7 %).

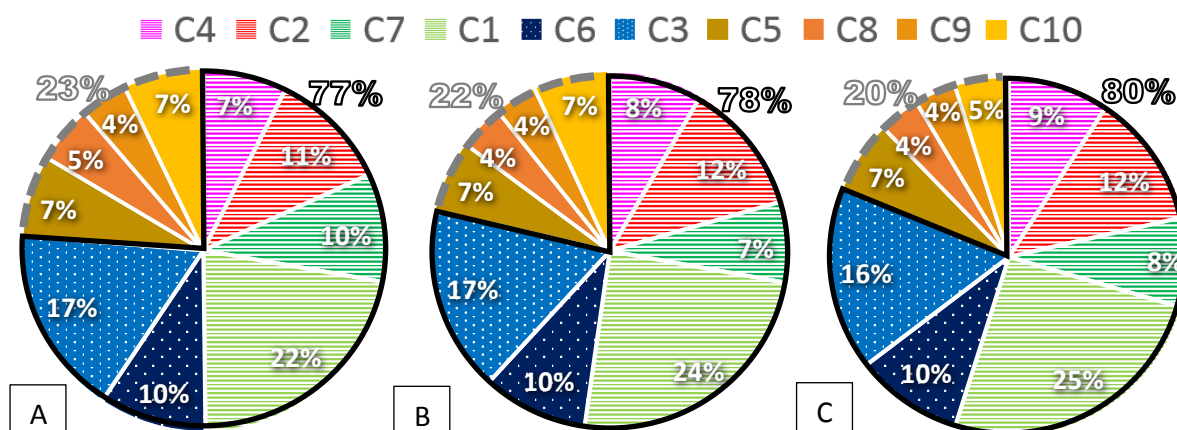


Figure 109 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC en (A) Marne (Alfortville), (B) Seine (Choisy), (C) Oise (Conflans-Sainte-Honorine) moyenné sur l’ensemble de la période des hauts débits (18/11/15 - 29/06/16) avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Les suivis réalisés pour des points amont en Marne (Alfortville), Seine (Choisy) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) ont démontré la présence d’une MOD majoritairement de type substances humiques ($\approx 76\%$ du signal total), indépendamment du point de prélèvement et de la période suivie. On notera cependant une augmentation moyenne de 59% du pourcentage de composés de type protéique entre la période de hauts ($\approx 22\%$), et de bas débits ($\approx 35\%$) pour les trois cours d’eau.

Malgré ces tendances communes, des spécificités propres à la Marne, la Seine et l’Oise ont été identifiées. L’Oise présente la signature de fluorescence la plus humique (C1, C3, C2, C4) des trois cours d’eau étudiés, indépendamment de la période. La Seine est similaire à la Marne. Cependant, la Marne présente le pourcentage de contribution de C7 le plus élevé (10%) indépendamment des débits observés.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.3. Evolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne

L'objectif de cette partie est de présenter les évolutions spatio-temporelles de la MOD observées en Seine, entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne de juin 2015 à juillet 2016. Pour ce faire, un point « fictif » représentant la Seine à l'amont de Paris (après confluence avec la Marne) a été reconstitué. Celui-ci est une combinaison selon leurs débits respectifs des sites d'Alfortville en Marne et de Choisy en Seine. Ainsi ce point fictif représentera l'impact de 17 à 20 % des apports de rejets de STEU de l'agglomération parisienne ainsi que des rejets localisés en amont soit un total de $487\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ en comparaison des apports de l'agglomération parisienne en aval de ce point représentant $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$.

La MOD en ce point fictif en amont de la Seine sera ensuite comparée à la MOD en Seine observée à l'aval de Paris aux points de Sartrouville (aval des STEU *Seine Amont* $600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et *Seine Centre* $240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et Conflans-Sainte Honorine (aval STEU *Seine Aval* $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ainsi que des deux STEU précédentes) afin caractériser l'impact des rejets de l'agglomération parisienne sur les qualités et quantités de MOD. Les résultats de cette approche sont présentés ci-après.

3.3.1. Evolution de la conductivité et de la concentration en carbone organique dissous entre l'amont et l'aval de Paris

➤ Conductivité de l'amont à l'aval de Paris

La Figure 110 présente l'évolution de la conductivité entre l'amont et l'aval de Paris en Seine.

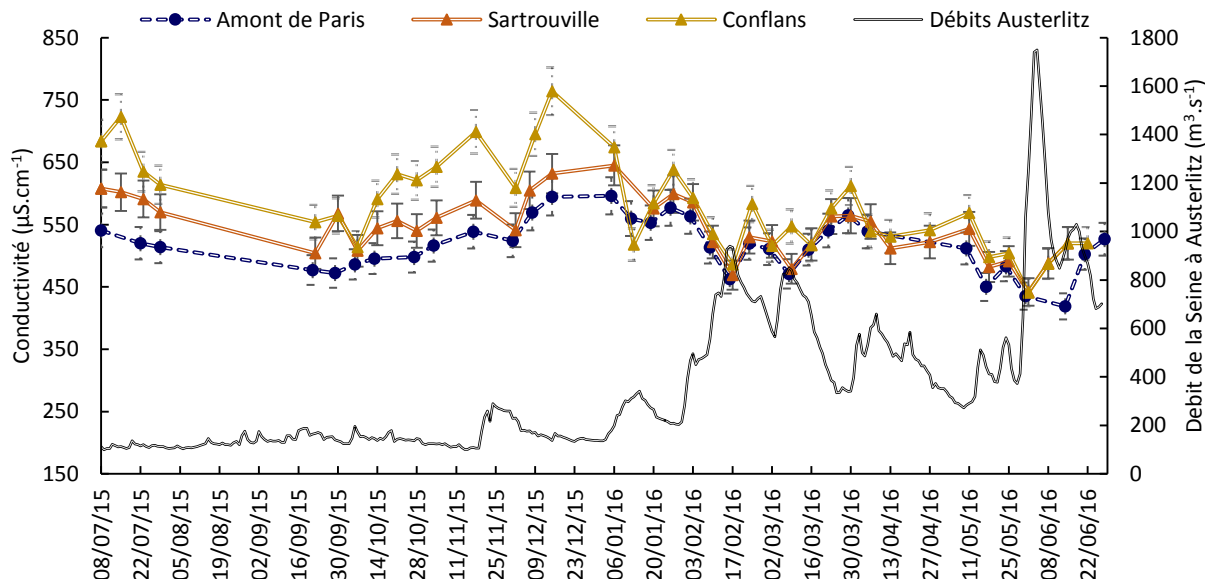


Figure 110 : Chronique de la conductivité mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Les valeurs de conductivités observées en amont de Paris sont comprises entre $418 \pm 51\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $596 \pm 30\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Celles-ci présentent une gamme de valeurs inférieures à celles observées en aval de Paris. Les valeurs de conductivités mesurées à Sartrouville sont comprises entre $442 \pm 22\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $645 \pm 32\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et entre $441 \pm 22\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $764 \pm 38\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à Conflans-Sainte-Honorine. Différents schémas d'évolution de la conductivité peuvent être mis en évidence entre les différents lieux d'échantillonnages et selon la période étudiée.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Entre le 08/07/15 et le 07/10/15, la conductivité moyenne mesurée en Seine décroît en moyenne de 17,2 % ($619 \pm 30 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $512 \pm 25 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) indépendamment de la localisation des points de prélèvements alors que le débit de la Seine augmente de 27 % (112 à $153 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

Du 06/10/15 au 05/01/16, une augmentation de 17 % de la conductivité est observée en amont de Paris ($486 \pm 24 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $586 \pm 29 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) alors que le débit de la Seine augmente de 29 % (173 à $245 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Une tendance similaire est observée à l'aval de Paris, avec une augmentation moyenne de 22 % de la conductivité mesurée à Sartrouville ($514 \pm 25 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $645 \pm 32 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et à Conflans-Sainte-Honorine ($514 \pm 25 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $674 \pm 33 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Ainsi, en période de bas débit, la conductivité ne suit pas les variations du débit de la Seine. Cette observation est liée aux apports du lac réservoir d'Orient, qui diluent les eaux de la Seine et provoquent une diminution des valeurs de conductivité observées.

Entre l'amont de Paris et Sartrouville, un écart moyen de 8 % est observé en basses eaux, illustrant le faible impact des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) en Seine. Entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, un écart moyen de $110 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (16 %) est mesuré. Cet écart de valeur est majoritairement imputable à la présence du rejet de la STEU *Seine Aval* ($1\,700\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$), en amont du point de prélèvement. Celui-ci pouvant représenter jusqu'à 20 % du débit en Seine pour cette période. De plus, les valeurs de conductivités les plus élevées sont observées à Conflans-Sainte-Honorine au cours d'une période de maintenance du traitement biologique de la STEU *Seine Aval*, réalisée du 01/10/15 au 31/12/15.

A partir du 19/01/16 jusqu'au 29/06/16, les écarts de conductivité mesurés entre les points en amont et en aval de Paris se resserrent, pour atteindre une valeur de 9 %. Les débits de la Seine sont plus élevés ($>200 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$), permettant de diluer les rejets urbains des différentes STEU parisiennes. Pour cette période, l'ensemble des valeurs de conductivité mesurées présentent des variations reliées à l'évolution du débit de la Seine : pour chaque augmentation du débit, une décroissance de la conductivité est observée. Les plus basses mesures de conductivité ont été relevées lors de la crue du 30/05/16 au 22/06/16 pour la globalité des stations étudiées indépendamment de leur localisation.

➤ **Concentration en carbone organique dissout de l'amont à l'aval de Paris**

La Figure 111 présente l'évolution de la concentration en COD entre l'amont et l'aval de Paris en Seine. Les concentrations en COD observées en Seine en amont de Paris sont comprises entre $1,9 \pm 0,2 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ et $6,7 \pm 1,1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$. Des plages de valeurs similaires sont observées en aval de Paris pour une gamme de concentrations allant de $2,1 \pm 0,3 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ à $6,8 \pm 1,1 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ de Juillet 2015 à Juin 2016.

En période de basses eaux (08/07/15-17/11/15), les concentrations moyennes en COD observées à l'amont ($2,5 \pm 0,4 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) et l'aval ($2,8 \pm 0,4 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) immédiat de Paris (Sartrouville) pour cette période présentent un écart moyen de 10 % sans doute dû aux apports des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$). Une augmentation moyenne beaucoup plus importante de 29 % est observée entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine ($3,9 \pm 0,6 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$) liée aux apports de la STEU *Seine Aval* (qui représente 10 - 19 % du débit total sur la période).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

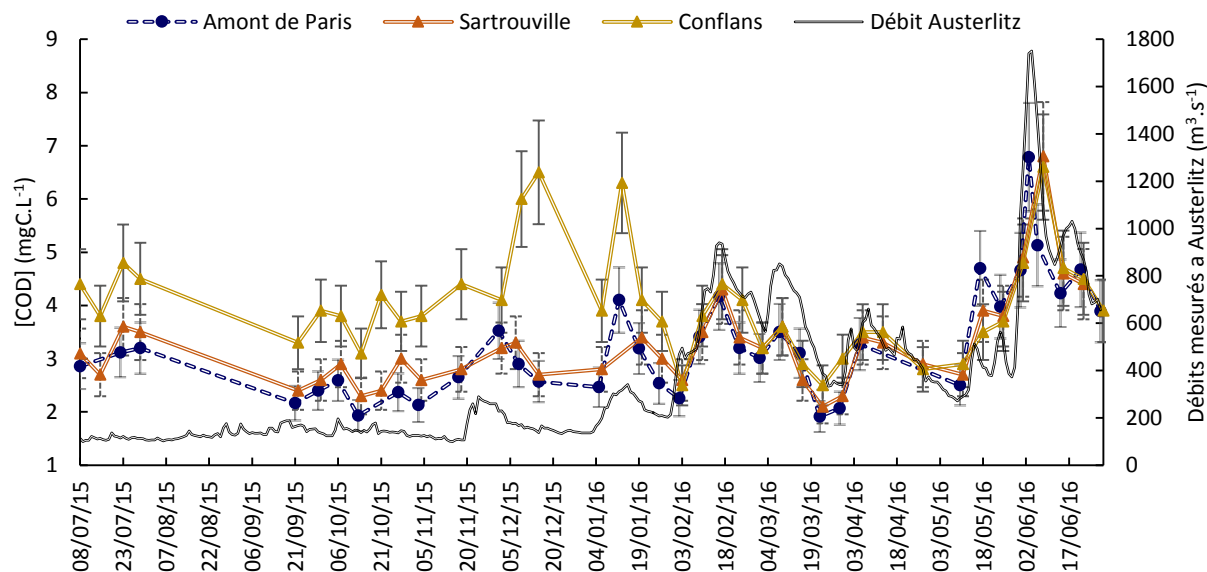


Figure 111 : Chronique de la concentration en carbone organique dissoute mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Entre le 02/12/15 et le 27/01/16, les écarts de COD observés entre l’amont et l’aval immédiat de Paris (Sartrouville) restent faibles. A l’inverse, des écarts de valeurs comprises entre 1 et 3,8 mgC.L⁻¹ sont observés entre l’amont de Paris et Conflans-Sainte-Honorine sur cette période. En effet, les valeurs de COD mesurées à Conflans-Sainte-Honorine augmentent pour atteindre 6,5 ± 1 mgC.L⁻¹. Cela est lié aux interventions de maintenance réalisées sur la station de *Seine Aval* (maintenance comprise entre le 01/10/15 - 31/01/16) combiné à une faible dilution des rejets de la STEU causée par de faibles débits de la Seine (débits Seine < 200 m³.s⁻¹).

A partir du 03/02/16 et jusqu’au 29/06/16, de plus faibles écarts (12 %) de concentration en COD entre l’amont et l’aval de Paris sont répertoriés. Une des principales raisons de ce phénomène est associée à l’augmentation importante du débit de la Seine pendant cette période (250 m³.s⁻¹ < débit Seine < 1750 m³.s⁻¹) 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 en hautes eaux. Ainsi, les plus hautes concentrations en COD ont été relevées lors de la crue du 03/06/16 (6,8 ± 1,2 mgC.L⁻¹) pour la globalité des stations étudiées indépendamment de leur localisation.

3.3.2. Caractérisation de la MOD entre l’amont et l’aval de Paris par spectroscopie UV-visible

➤ Evolution de l’Abs₂₅₄ de l’amont à l’aval de Paris

La Figure 112 présente les variations de l’Abs₂₅₄ et des débits mesurés en Seine de l’amont à l’aval de Paris de juillet 2015 à juin 2016.

Les valeurs d’Abs₂₅₄ mesurées en amont de Paris sont comprises entre 0,04 ± 0,01 cm⁻¹ et 0,27 ± 0,03 cm⁻¹. Les valeurs mesurées en aval de Paris couvrent une gamme de valeur de 0,04 ± 0,01 cm⁻¹ à 0,18 ± 0,01 cm⁻¹ à Sartrouville et de 0,05 ± 0,01 cm⁻¹ à 0,28 ± 0,03 cm⁻¹ à Conflans-Sainte-Honorine. En période de bas débits (08/07/15-18/11/15), les Abs₂₅₄ moyennes mesurées à l’amont (0,05 ± 0,01 cm⁻¹) et à l’aval immédiat de Paris (0,06 ± 0,01 cm⁻¹) présentent une faible différence (10 %) illustrant le faible impact des rejets des STEU *Seine Amont* et *Seine Centre*.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

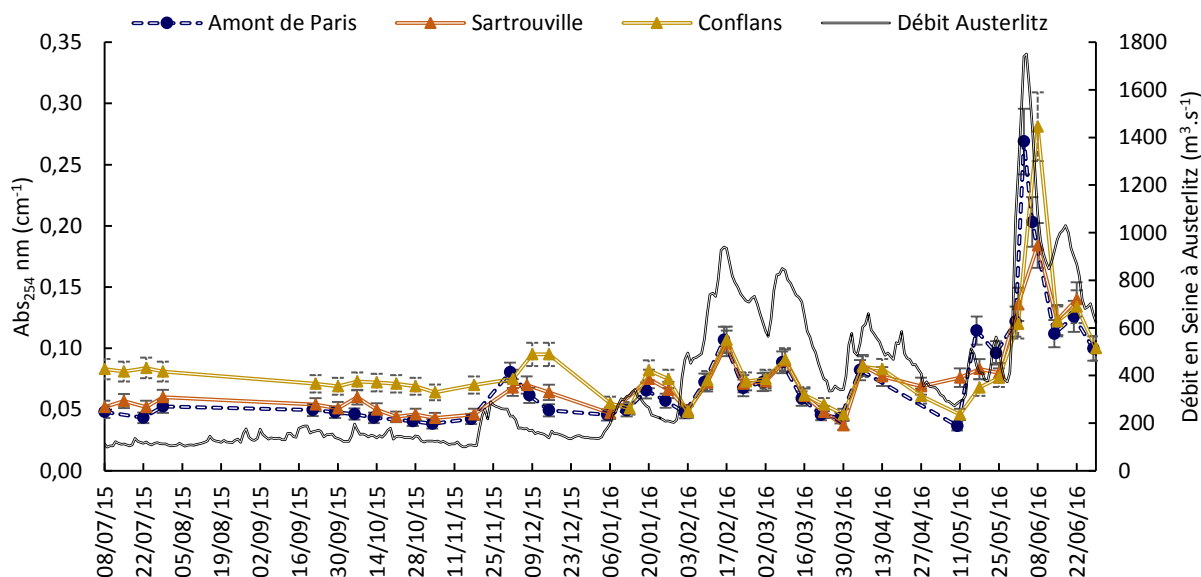


Figure 112 : Chronique de l' Abs_{254} mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Une augmentation de 60 % de l' Abs_{254} moyenne en Seine, est visible entre Sartrouville ($0,05 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$) et Conflans-Sainte-Honorine ($0,08 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1}$). Cette augmentation est liée aux rejets de la STEU *Seine Aval* qui apportent des composés aromatiques dans la Seine. En effet, des valeurs élevées sont observées dans les eaux en sortie de dénitrification des STEU de *Seine Amont* ($0,14 \pm 0,014 \text{ cm}^{-1}$) et *Seine Grésillon* ($0,18 \pm 0,018 \text{ cm}^{-1}$) dans la partie A-IV.2.1.2 ainsi qu'en A-IV.2.2.2.

Entre le 18/11/15 et le 07/01/16, l'impact de la maintenance de la STEU *Seine Aval* est visible via l' Abs_{254} mesurée en Seine. Celle-ci augmente de 50 % entre Sartrouville ($0,06 \pm 0,006 \text{ cm}^{-1}$) et Conflans-Sainte-Honorine ($0,09 \pm 0,009 \text{ cm}^{-1}$) pour cette période. Pour le reste de la période des hautes eaux (27/01/16 - 29/06/16), en raison de la dilution des effluents urbains dans la Seine, les mesures d'absorbance 254 nm ne présentent plus de différences significatives (<10 %) entre l'amont et les points aval de Paris. Les plus hautes valeurs d'absorbances sont alors mesurées pour la crue du 03/06/16 avec une absorbance de $0,27 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$. La Seine présente plus de composés aromatiques en hautes eaux qu'en basses eaux, probablement apportés par le ruissellement.

➤ Evolution du $SUVA_{254}$ de l'amont à l'aval de Paris

En amont de Paris, les valeurs de $SUVA_{254}$ sont comprises entre $1,21 \pm 0,18 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $3,34 \pm 0,50 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (Figure 113). Des valeurs d'ordre similaire sont observées en aval de Paris pour des valeurs de $SUVA$ comprises entre $0,81 \pm 0,12 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $4,26 \pm 0,64 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Entre le 08/07/15 et le 18/11/15, le $SUVA_{254}$ ne présente pas de différences entre l'amont et l'aval de Paris et présente des valeurs moyennes de $1,90 \pm 0,28 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Cette valeur étant inférieure à $3 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$, la MOD observée en basses eaux est composée de MO non humique, hydrophile et de faible poids moléculaire. Des valeurs similaires sont observées dans les eaux en sortie de dénitrification des STEU de *Seine Amont* ($1,92 \pm 0,28 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) et *Seine Grésillon* ($1,80 \pm 0,27 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) dans la partie A-IV.2.1.2 ainsi que A-IV.2.2.2.

Du 18/11/15 au 27/01/16, le $SUVA_{254}$ moyen observé à Conflans-Sainte-Honorine est plus faible ($1,20 \pm 0,18 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) que celui observé pour l'amont et l'aval direct ($2,00 \pm 0,30 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) de Paris à Sartrouville. Cela permet d'illustrer l'impact de la maintenance de la STEU *Seine Aval* sur la MOD observée en Seine ayant pour résultat d'apporter une MOD plus hydrophile que la MOD

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

issue de l’amont de Paris.

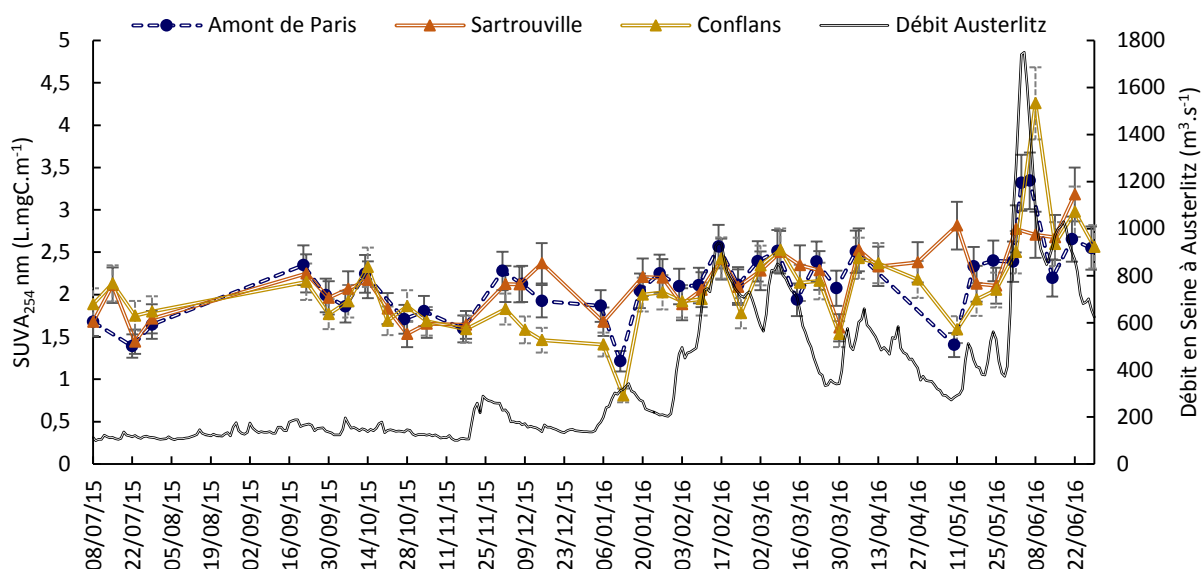


Figure 113 : Chronique du SUVA_{254 nm} mesuré en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Du 27/01/16 à la fin du suivi, le SUVA ne présente plus d’écart entre l’amont et l’aval de Paris et présente une valeur moyenne de $2,5 \pm 0,37 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. En période de hautes eaux, le SUVA₂₅₄ moyen observé est donc plus élevé qu’en période de basses eaux. On notera que l’épisode de crue du 28/05/16 au 29/06/16 (débit Seine > 1000 $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) présente des valeurs maximales de $3,6 \pm 0,54 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Les valeurs de SUVA₂₅₄ étant inférieures à $4 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$, la MOD aquatique comprend un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaire. Des apports de composés aromatiques de type humiques issus des eaux de ruissellement sur les sols seraient à l’origine de cette augmentation (Hood et al., 2006 ; Vidon et al., 2008).

3.3.3. Evolution de la MOD fluorescente en Seine entre l’amont et l’aval de Paris

Le Tableau 25 présente les intensités de fluorescence moyennes observées pour chaque composante PARAFAC en Seine, pour l’amont de Paris et l’aval de Paris (Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine). Ces valeurs moyennes sont présentées sur l’ensemble du suivi (juillet 2015 - juin 2016) mais également en période de basses (08/07/15 - 17/11/15) et hautes eaux (17/11/15 - 29/06/16).

➤ Evolution de la MOD amont-aval de Paris sur l’ensemble du suivi

Sur l’année de suivi (Tableau 25), les composantes de type substances humiques présentent des intensités de fluorescence moyennes (0,09 - 0,30 R.U) supérieures à celles observées pour des composantes de type protéique (0,05 - 0,18 R.U), indépendamment de la localisation amont-aval des prélèvements.

Les intensités de fluorescence moyenne des composantes C1 (0,28 - 0,30 R.U) et C7 (0,07 - 0,09 R.U) sont similaires entre les trois sites signifiant l’origine amont de cette composante en Seine sur l’année. Les composantes de type substances humiques C2 (0,15 R.U) et C4 (0,09 R.U) ont des intensités de fluorescence moyennes du même ordre entre l’amont et l’aval immédiat de Paris (Sartrouville). Cependant, celles-ci augmentent de respectivement de 40 et 33 % à l’aval de Paris, entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine pour atteindre 0,21 R.U (C2) et 0,12 R.U (C4).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Tableau 25 : Intensités de fluorescence moyennes observées sur l’ensemble du suivi, en hautes et basses eaux à l’amont et à l’aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine).

Composantes PARAFAC			Type substances humiques					Type protéique				
			C4	C2	C7	C1	C6	C3	C5	C8	C9	C10
Intensité moyenne de fluorescence (R.U)	Année de suivi	Amont de Paris	0,10	0,15	0,09	0,29	0,12	0,19	0,09	0,05	0,06	0,09
		Sartrouville	0,09	0,15	0,08	0,28	0,12	0,21	0,11	0,07	0,08	0,10
		Conflans	0,12	0,21	0,07	0,30	0,20	0,34	0,16	0,18	0,14	0,13
	Basses eaux (08/07/15-18/11/15)	Amont de Paris	0,05	0,08	0,06	0,17	0,07	0,13	0,10	0,06	0,08	0,09
		Sartrouville	0,06	0,10	0,05	0,19	0,10	0,17	0,13	0,08	0,11	0,12
		Conflans	0,12	0,26	0,03	0,25	0,28	0,49	0,26	0,30	0,24	0,17
	Hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16)	Amont de Paris	0,12	0,17	0,11	0,34	0,14	0,22	0,09	0,05	0,06	0,08
		Sartrouville	0,11	0,16	0,09	0,32	0,14	0,23	0,10	0,07	0,06	0,09
		Conflans	0,12	0,19	0,09	0,32	0,16	0,28	0,12	0,12	0,10	0,12

Ce sont les composantes de type substances humiques d’origine biologique récente (C6 : 67 % ; C3 : 61 %) qui présentent les plus importantes augmentations de l’ensemble des composantes de type substances humique entre Sartrouville et Conflans.

Pour les composantes de type protéique (C5, C8, C9) une augmentation moyenne de 32 % est observée entre l’amont et l’aval de Paris (Sartrouville), permettant de visualiser les impacts des STEU de *Seine Amont* et de *Seine Centre* en Seine. Les valeurs moyennes d’intensités de fluorescence mesurées à Conflans-Sainte-Honorine font également état de l’impact de la STEU *Seine Aval* avec une augmentation de 157, 75 et 45 % des composantes de type protéique C8, C9 et C5. On notera que de plus faibles augmentations sont observées pour la composante C10 entre l’amont et l’aval de Paris (10 %), mais également que la contribution de la STEU *Seine Aval* induit une augmentation de 30 % de celle-ci.

Une évolution similaire des intensités de fluorescence de l’ensemble des composantes est observée entre l’amont et l’aval de Paris, indépendamment de la période des hautes et basses eaux. Un comportement différent est cependant observé en aval de la STEU *Seine Aval* pour ces deux périodes. En effet, en période de basses eaux les composantes humiques augmentent de 30 à 188 % et les composantes de type protéique de 41 à 275 %. De plus faibles augmentations d’intensités de fluorescence moyennes sont observées en période de hautes eaux, pour une gamme de 0 à 21 % pour les composés de type humique et une augmentation de 20 à 71 % pour les composantes de type protéique, après les rejets de la STEU *Seine Aval*. La Figure 114 illustre l’évolution des pourcentages de contribution de chaque composante de fluorescence au signal de fluorescence total entre l’amont et l’aval de Paris, avec le pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et de composantes de type protéique (traits pointillés gris).

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

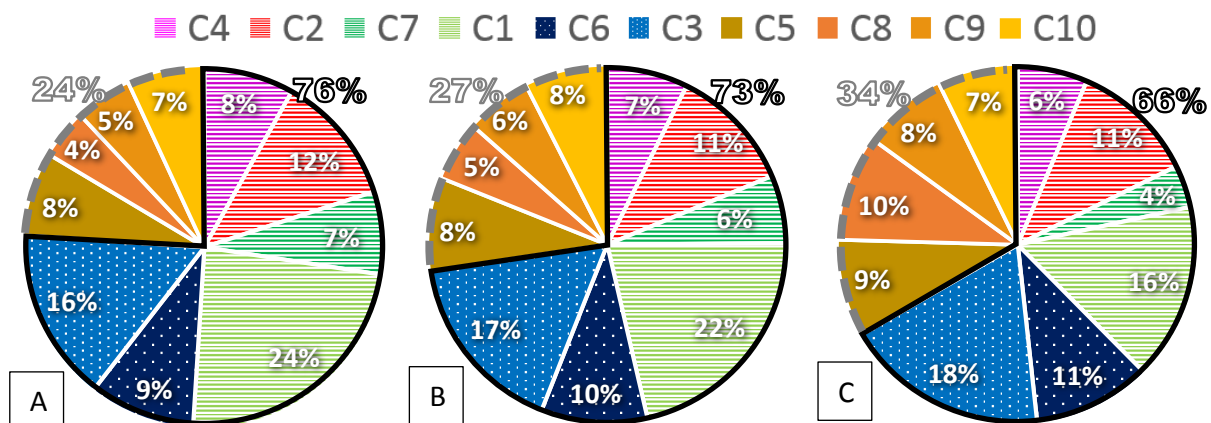


Figure 114 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l'ensemble de la période de suivi entre juillet 2015 et juin 2016, avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

La MOD présente en Seine est majoritairement de type substances humiques et présente une composition proche entre l'amont (76 %) et l'aval immédiat de Paris (73 %). Néanmoins, une décroissance de 13 % de la contribution moyenne des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont de Paris et l'aval de la STEU *Seine Aval* (Conflans). Une augmentation de la proportion du signal de fluorescence de type protéique et de type substances humiques issues d'une activité biologique récente est observée. L'amont de Paris présente des contributions de 24 % des composantes protéiques (C5, C8, C9, C10) et de 25 % des composantes de type humique d'origine biologique récente (C3, C6) contre des pourcentages de 34 % et 29 % pour l'aval de la STEU *Seine Aval*. Ainsi la contribution totale de ces composantes augmente de 30 % entre l'amont et l'aval de Paris en passant de 49 % à 63 %. Ainsi le suivi de ces composantes peut permettre d'identifier les impacts des différentes STEU sur la MOD de la Seine.

En effet, la composante C8 ($\lambda_{ex-em} = 275/370$ nm) présente des similitudes avec la fluorescence des composés de type tryptophane identifiées en entrée de STEU dans la partie A de ce manuscrit ($\lambda_{ex-em} = 275/378$ nm).

➤ Evolution de la MOD amont-aval de Paris en période de bas débits

En période de bas débits (08/07/15 - 18/11/15), les intensités de fluorescence moyenne observées en amont de Paris sont comprises entre 0,05 et 0,17 R.U selon les composantes. Une plage similaire d'intensités de fluorescence est observée en aval de Paris (0,06 - 0,19 R.U). Enfin, une plage d'intensités de fluorescence moyenne plus importante est observée en aval du rejet de la STEU *Seine Aval* (0,03 - 0,49 R.U).

La Figure 115 présente les contributions des composantes PARAFAC au signal de fluorescence totale observée entre l'amont et l'aval de Paris (Sartrouville et Conflans) en période de bas débits, avec le pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et de composantes de type protéique (traits pointillés gris).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

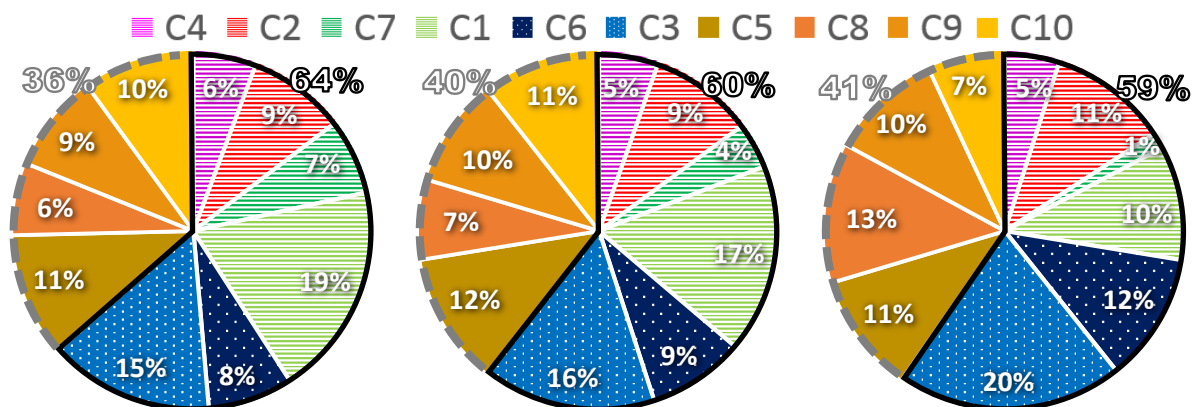


Figure 115 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l’amont (A) et l’aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l’ensemble de la période de bas débits (08/07/15-18/11/15), avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

Une décroissance du pourcentage total de la contribution des composantes de type substances humiques est observée entre l’amont et l’aval immédiat de Paris en passant de 64 à 60 %. Cette modification du pourcentage de répartition peut être imputée aux rejets des STEU *Seine Amont* et *Seine Centre*. Cette répartition est également observée pour Conflans en aval de la STEU *Seine Aval*. Néanmoins, toutes les composantes de fluorescence faisant partie d’un groupe de composante (ex : humique vs protéine) n’évoluent pas de façon identique entre l’amont et l’aval de Paris.

Bien que les intensités de fluorescence des composés de type protéique augmentent de l’amont à l’aval de Paris, la contribution des composantes de type protéine-tryptophane C9 (10 %) et C5 (11 %) restent quasi stables de l’amont à l’aval de Paris. Seul C10, liée à l’activité autochtone et aux écoulements de base présente une diminution de sa contribution au signal de fluorescence total entre les deux points aval de Paris (11% -> 7%). Enfin, c’est la composante C8 similaire à la fluorescence des composés de type tryptophane observés en entrée de STEU (Partie A), qui présente l’augmentation la plus importante de sa contribution au signal de fluorescence total moyen observé en aval de la STEU *Seine Aval*, en passant de 7 % (0,08 R.U) à 13 % (0,30 R.U).

Différentes tendances sont également observées pour les composés de type substances humiques. La contribution des composantes les plus humiques, C4 (6 %) et C2 (10 %) reste quasiment stable entre l’amont et l’aval de Paris. Seuls les pourcentages de contributions moyens de C1 (19 % -> 10 %) et C7 (7 % -> 1%) diminuent entre l’amont et l’aval de Paris. Enfin, les pourcentages de contribution des composantes de type substances humiques issues d’une activité biologique récente passent de 15 à 20 % pour C3 et de 8 à 12 % pour C6. L’augmentation de C6 et C3 est liée aux différents rejets de STEU localisés entre l’amont et l’aval de Paris, cela est cohérent avec la diminution des composantes associées aux écoulements de base C1 et C7.

➤ Evolution de la MOD amont-aval de Paris en période de hauts débits

En période de hauts débits (18/11/15 - 29/06/16), les intensités de fluorescences moyennes sont comprises entre 0,05 et 0,34 R.U, selon les composantes, en amont de Paris. En aval immédiat de Paris, les intensités de fluorescence moyennes couvrent une gamme équivalente comprise entre 0,06 et 0,32 R.U. Une gamme d’intensités de fluorescence proche (0,09 - 0,32 R.U) est également observée en aval du rejet de la STEU *Seine Aval*.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

La Figure 116 illustre le pourcentage de répartition des composantes PARAFAC entre l’amont et l’aval de Paris (Sartrouville, Conflans) avec le pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et de composantes de type protéique (traits pointillés gris).

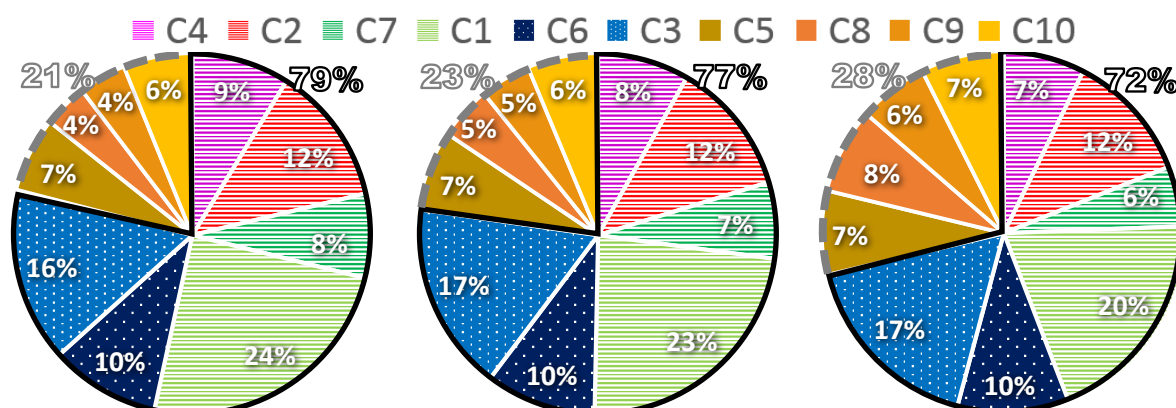


Figure 116 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l’amont (A) et l’aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l’ensemble de la période de hauts débits (18/11/15-29/06/16), avec en hachuré les composés de type substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issues d’une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

La répartition du signal de fluorescence observé en Seine entre l’amont et l’aval immédiat de Paris (Sartrouville) présente des contributions similaires des composés fluorescents de type substances humiques (79 - 77 %) et protéique (21 - 23 %). Le site de Conflans présente une contribution des composés de type substances humiques (72 %) plus basse que celle des deux sites amont, due à une contribution plus élevée des composantes de type protéique (28 %) induite par C8 (similaire aux composés de type tryptophane observés dans les eaux d’entrée de STEU, partie A).

Ces résultats permettent de supposer qu’en période de hauts débits, on observe une dilution des rejets de STEU de *Seine Amont* ($600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) de par la stabilité de la signature de fluorescence observée entre l’amont et l’aval de Paris. Enfin, les impacts de la STEU *Seine Aval* ($1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) sont encore visibles sur la qualité de la MOD en Seine via le suivi de C8 qui augmente de 60 % entre Sartrouville et Conflans.

➤ Profils types d’évolution de la MOD fluorescente de l’amont à l’aval de Paris en Seine

À la vue de ces observations, 4 profils types de l’évolution de l’intensité de fluorescence mesurée entre Juillet 2015 et Juin 2016 pour l’amont et l’aval de Paris (Sartrouville, Conflans) ont été mis en évidence. Ces tendances sont présentées dans la Figure 117. Trois typologies ont été observées pour les composantes de type substances humiques (types 1, 2, 3) et une associée aux composantes de type protéique (type 4). Seule la composante C10 ne sera pas discutée ici.

La typologie 1 est exclusive à la composante de type substances humiques C7. Elle présente une faible diminution de son intensité de fluorescence entre l’amont et l’aval Paris (22 %). Celle-ci évolue avec les débits mesurés en Seine en présentant une valeur moyenne d’intensité de fluorescence de 0,05 R.U en basses eaux et de 0,10 R.U en hautes eaux. Cela confirme que cette composante provient probablement de l’amont de l’agglomération parisienne ou peut être attribuée à des processus de transformations de la MOD.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

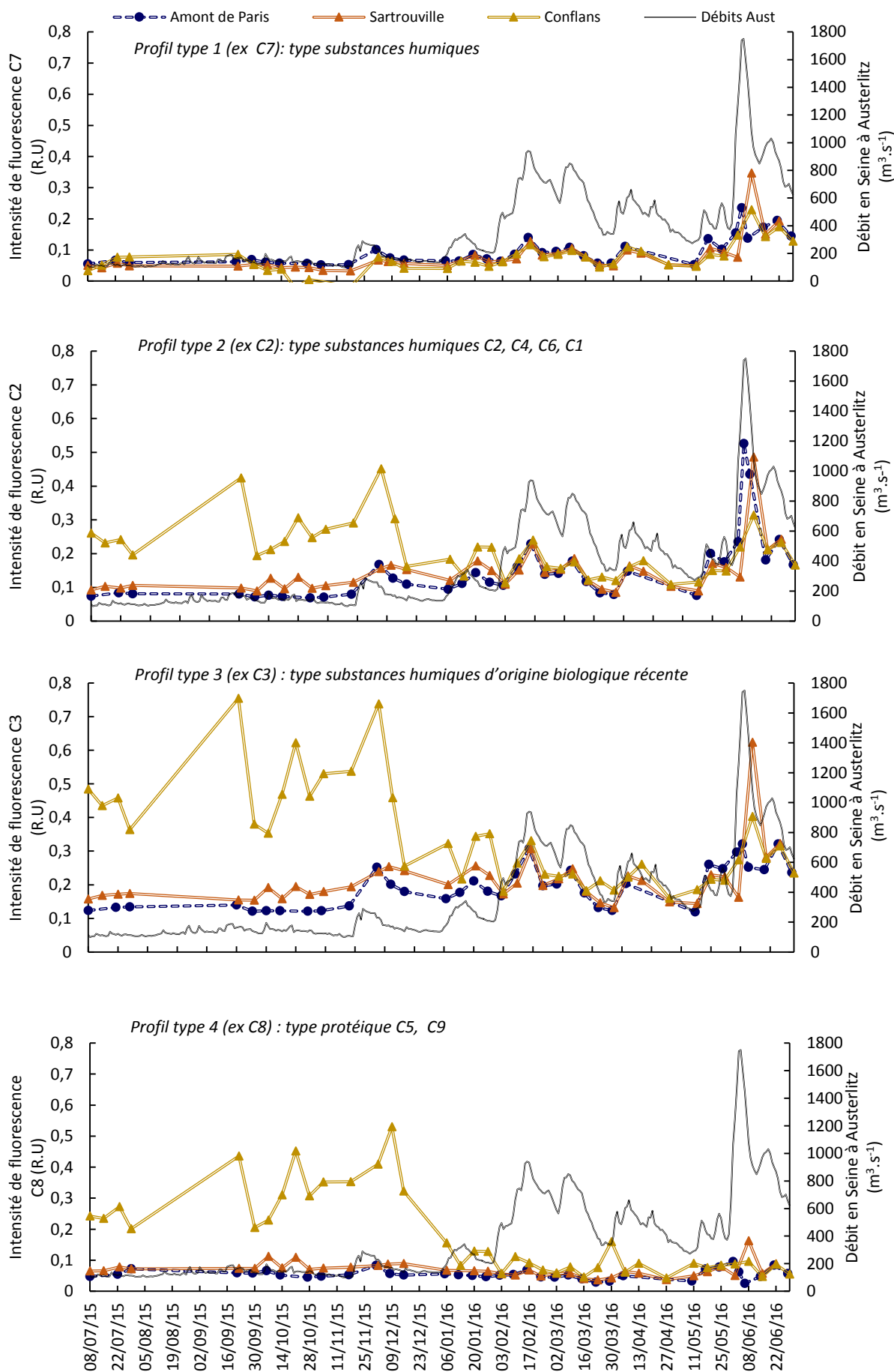


Figure 117 : Profils types de l’évolution de l’intensité de fluorescence de composantes PARAFAC entre l’amont et l’aval de Paris de juillet 2015 à juin 2016

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

La typologie d’évolution 2 est observée pour les composantes de type substances humiques C4, C2, et C6. En période de basses eaux (08/07/15 - 18/11/15), les intensités de fluorescence moyennes observées augmentent respectivement de 20, 25 et 43 % entre l’amont et l’aval de Paris à Sartrouville. Cette évolution peut être reliée aux rejets des STEU de *Seine Amont* et *Seine Centre* en Seine. De plus, on observe une augmentation de 100, 160 et 180 % des intensités de fluorescence moyennes de ces composantes entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, imputable à l’impact de la STEU *Seine Aval*. À l’inverse, en période de hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16), les intensités de fluorescence moyenne observées de C2, C4 et C6 ne présentent pas de différence (écart < 5 %) pour les trois sites et semblent assujetties à l’évolution du débit de la Seine.

La typologie d’évolution 3 est visible uniquement pour la composante de type substances humiques d’origine biologique C3. En basses eaux, comme pour la typologie 2, l’évolution des intensités de fluorescences moyennes de la composante C3 reflète les apports des différentes STEU en Seine. Une augmentation de 31 % de son intensité moyenne est visible entre l’amont et l’aval de Paris à Sartrouville (STEU *Seine Amont* et *Seine Centre*), puis augmente de 188 % après Conflans-Sainte-Honorine (STEU *Seine Aval*). En période de hautes eaux, une faible augmentation de son intensité moyenne de fluorescence est reportée entre l’amont et l’aval de Paris à Sartrouville et Conflans (< 10 %). Ces plus faibles écarts de fluorescence observés en périodes de hautes eaux peuvent être liés à une plus forte dilution rejets de la STEU *Seine Aval* en Seine, mais également à la fin de la période de maintenance de son traitement biologique (01/10/15 - 31/01/16). Bien que son évolution semble suivre les débits, de plus importants écarts d’intensités de fluorescence sont visibles lors de la crue du 03/06/16. En effet, l’intensité de fluorescence de C3 à l’amont de Paris est de 0,25 R.U alors que des valeurs de 0,62 R.U et 0,34 R.U sont mesurées à Sartrouville et Conflans.

La typologie 4 est associée aux composantes de type protéique C5, C8 et C9. En basses eaux, leurs intensités de fluorescence moyennes augmentent de 30, 33 et 37 % entre l’amont et l’aval de Paris à Sartrouville. Celles-ci évoluent de 100, 275 et 181 % après Conflans-Sainte-Honorine. Ces augmentations illustrent les apports des rejets urbains des différentes STEU localisées le long de la Seine. En hautes eaux, une augmentation de 11 et 40 % (la composante C9 reste stable) de l’intensité de fluorescence moyenne de ces composantes est visible entre l’amont et l’aval immédiat de Paris (Sartrouville). Enfin, une augmentation de 20, 71 et 66 % est observée pour les intensités moyennes des composantes C5, C8 et C9 entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine. Ces plus faibles écarts de fluorescence observés en périodes de hautes eaux peuvent être liés à une plus forte dilution rejets de la STEU *Seine Aval* en Seine, mais également à la fin de la période de maintenance de son traitement biologique (01/10/15 - 31/01/16).

Ces composantes varient indépendamment du débit et peuvent donc être représentatives des rejets de STEU en Seine. De plus une diminution d’un facteur 10 de leur signal de fluorescence moyen est visible entre la période de hautes eaux et basses eaux. Ce signal ne varie plus en période de hautes eaux. On observe ainsi via l’évolution des intensités de ces composantes, la dilution des apports urbains en Seine pour la période de hauts débits.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Sur l'ensemble du suivi, la MOD observée en Seine est majoritairement de type substances humiques et présente une composition proche entre l'amont (76 %) et l'aval immédiat de Paris (73 %). Néanmoins, une décroissance de 13 % de la contribution moyenne des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont de Paris et l'aval de la STEU Seine Aval. Une augmentation de la proportion du signal de fluorescence de type protéique et de type substances humiques issues d'une activité biologique récente est observée. L'amont de Paris présente des contributions de 24 % des composantes protéiques (C5, C8, C9, C10) et de 25 % des composantes de type humique d'origine biologique récente (C3, C6) contre des pourcentages de 34 % et 29 % pour l'aval de la STEU « Seine Aval ». Ainsi la contribution totale de ces composantes augmente de 30 % entre l'amont et l'aval de Paris en passant de 49 à 63 %.

Une évolution similaire des intensités de fluorescence de l'ensemble des composantes est observée entre l'amont et l'aval immédiat de Paris indépendamment de la période des hautes et basses eaux. Différentes typologies d'évolution des composantes de fluorescentes ont été identifiées permettant de mettre en évidence le comportement STEU spécifique de certaines composantes, telles que les composantes de type protéique (C5, C9, C8) et de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C3). Les plus importantes augmentations de fluorescence sont observées pour les composantes C3 (188 %) et C8 (275 %) entre l'aval immédiat de Paris et l'aval de la STEU « Seine Aval » ($1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) en périodes de basses eaux suite à une période de maintenance de sa filière de traitement biologique. En période de hautes eaux ces composantes C8 et C3 présentent des intensités de fluorescence plus basses qui peuvent être liées à une plus forte dilution des rejets de la STEU « Seine Aval » lors de l'augmentation des débits de la Seine, mais également à la fin de la période de maintenance de son traitement biologique (01/10/15 - 31/01/16). Une autre typologie inclut les composantes de types substances humiques (C1, C2, C4) et une composante de type substances humiques issue d'une activité récente (C6). Bien qu'elles augmentent après la STEU « Seine Aval » en période de bas débits, celles-ci augmentent avec le débit de la Seine en période hauts débits ce qui peut laisser supposer qu'une partie de ces composantes ne provient pas des rejets de STEU.

Enfin, la composante C7 n'est pas liée aux rejets de STEU car celle-ci ne présente pas d'évolution entre l'amont et l'aval de Paris, mais présente des évolutions de ses intensités en fonction des débits de la Seine.

Ainsi ce suivi a permis de mettre en évidence les impacts des différentes STEU de l'agglomération parisienne sur la qualité et de la quantité de la MOD par spectrométrie de fluorescence. Le suivi des composantes C8 et C3 pourrait servir de traceur de l'impact des rejets de STEU. Les gestionnaires des milieux récepteurs pourraient ainsi suivre aisément les variations de la MOD et la survenue d'épisodes de désoxygénation des milieux aquatiques.

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

3.4. Prédiction de la concentration en COD par spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux aquatiques

Après avoir étudié le potentiel de la spectrométrie de fluorescence pour suivre les variations qualitatives et quantitatives de la MOD en Seine, le potentiel d’application de cette méthodologie pour prédire des paramètres de suivi de la qualité (Ex : COD) des eaux du milieu récepteur est appliqué.

De nombreuses composantes de fluorescence, notamment celles associées aux composés de type substances humiques (C4 $r^2 = 0,719$; C2 $r^2 = 0,656$; C1 $r^2 = 0,650$; $p < 0,0001$; $n = 373$) sont corrélées à la concentration en COD. De plus faibles corrélations sont observées pour les composantes de fluorescence de type substances humiques moyennement matures (C3 $r^2 = 0,460$; C6 $r^2 = 0,430$; C7 $r^2 = 0,385$; $p < 0,001$; $n = 373$). Enfin, pour l’ensemble des composantes de nature protéique (C8 $r^2 = 0,106$; C5 $r^2 = 0,095$; C9 $r^2 = 0,073$ et C10 $r^2 = 0,023$; $p < 0,01$; $n = 373$) aucune corrélation n’est reportée avec le COD sur l’ensemble du suivi en Seine, Marne et Oise. La Figure 119 illustre la relation entre la composante C4, associée une MOD fluorescente mature et les concentrations en COD en Marne, Seine et Oise mesurées de Juillet 2015 à Juin 2016. A titre de comparaison, la relation entre l’absorbance à 254 nm et la concentration en COD présente également un coefficient de corrélation significatif ($r^2 = 0,790$; $p < 0,0001$) (Figure 118).

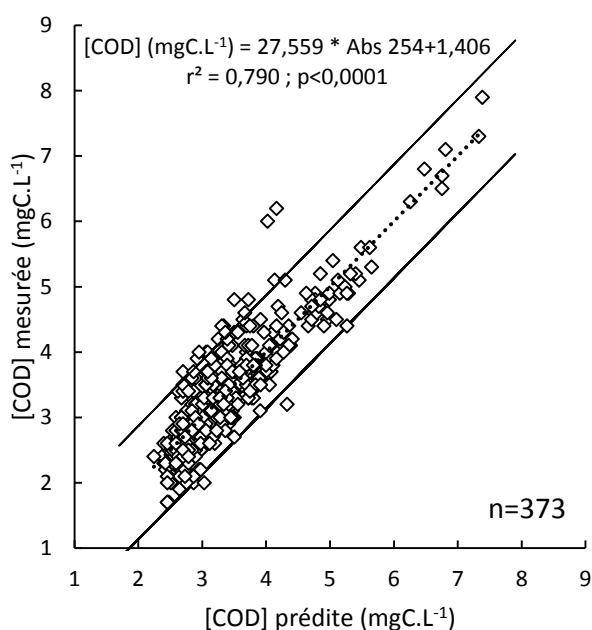


Figure 118 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire simple faisant intervenir l’Absorbance à 254 nm et les valeurs de COD observées

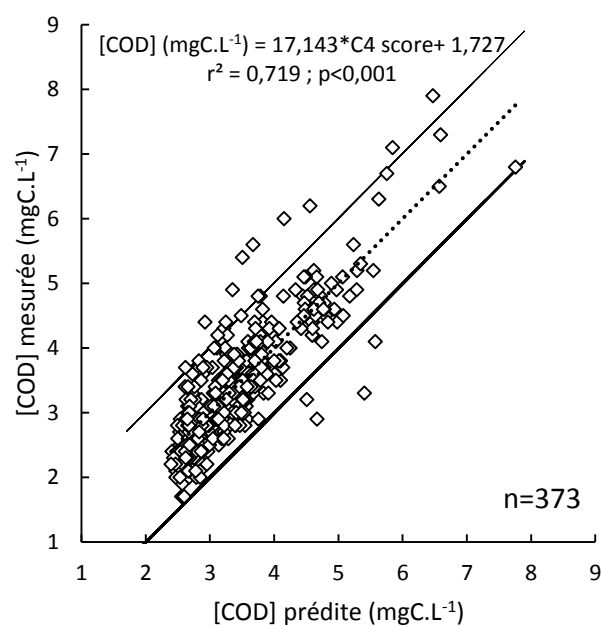


Figure 119 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire simple faisant intervenir les scores PARAFAC (spectrométrie de fluorescence 3D) et les valeurs de COD observées

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 protéique C8 (type Tryptophane) et C10 (type Tyrosine) en plus des mesures d’absorbance à 254 nm. La relation obtenue est la suivante : $[COD] \text{ (mgC.L}^{-1}\text{)} = 1,02 + 3,10 * C8 + 1,21 * C10 + 26,9 * \text{Abs } 254$ ($r^2 = 0,873$; r^2 ajusté = 0,872 ; $p < 0,0001$; $n = 373$). Cette relation est illustrée dans la Figure 120.

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

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 associées à des substances de type protéique indicateurs d'une MOD fraîche et moins aromatique.

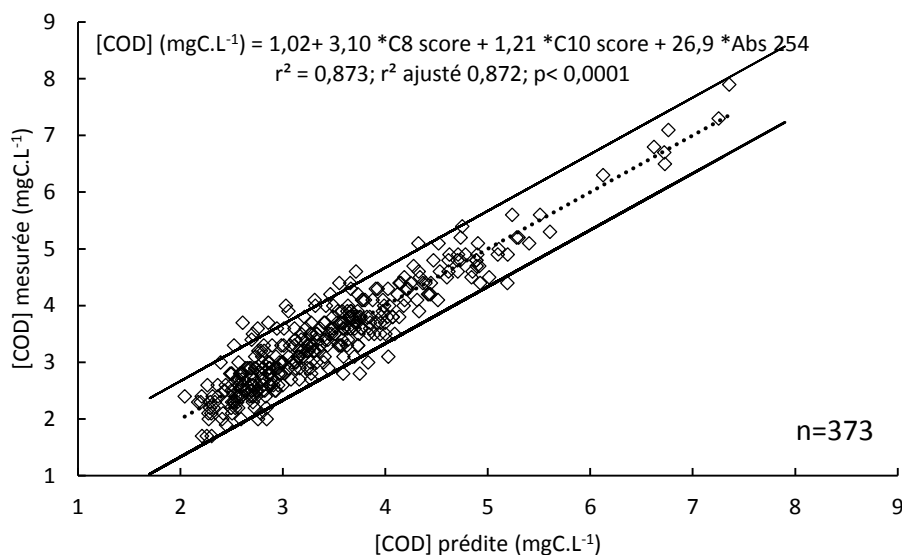


Figure 120 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire multiple (basé sur les scores de composantes PARAFAC) et les valeurs de COD observées en Seine, Marne et Oise

L'utilisation de PARAFAC *in situ* n'étant pas encore disponible et dans l'objectif d'un transfert plus aisé aux opérationnels de ce modèle de prédiction de la concentration en COD, les intensités de fluorescence mesurées pour les couples de longueurs d'ondes d'excitation-émission des composantes PARAFAC C8 ($\lambda_{ex-em} = 275/370$ nm) et C10 ($\lambda_{ex-em} = 250/302$ nm) ont été extraites des spectres de fluorescences des 373 échantillons précédents (Oise, Marne, Seine). Le modèle de régression linéaire multiple a ainsi été redéfini en ajoutant ces données avec l'absorbance à 254 nm (Figure 121).

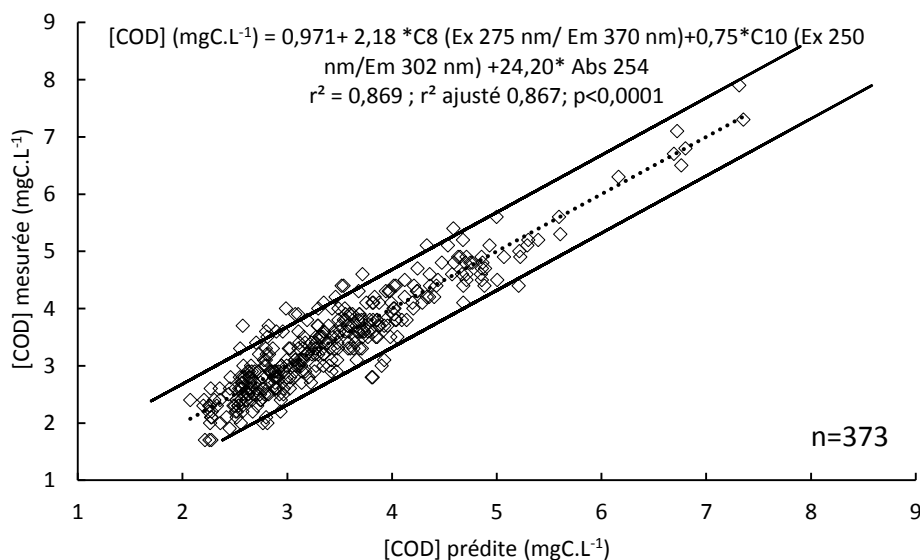


Figure 121 : Corrélations entre les valeurs prédites par le modèle de régression linéaire multiple (basé sur l'intensité de fluorescence mesurée à des couples de longueurs d'ondes défini) et les valeurs de COD observées en Seine, Marne et Oise

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Bien que les résultats obtenus soient très encourageants, la validité de cette relation doit néanmoins encore être testée en condition réelles de terrains *in situ*. En effet, Downing et al.,(2012) rapporte l’occurrence de phénomènes d’extinctions de fluorescence causés par des effets températures et de turbidité. Ainsi, l’algorithme de prédiction final de la concentration en COD devra intégrer une méthode de correction du signal de fluorescence vis-à-vis de ces paramètres dont les variations sont inhérentes au milieu.

La littérature recommande une vérification périodique de la validité des relations par comparaison des intensités de fluorescence mesurées *in situ* avec la mesure de concentration en COD au laboratoire (Lee et al., 2015).

Partie B – Potentiels d’application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

Conclusion de la partie B

Les objectifs de cette partie B étaient de mettre en évidence le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les milieux récepteurs.

Ces travaux ont porté sur la caractérisation physico-chimique de la MOD dans la Seine et de deux de ses principaux affluents, la Marne et l'Oise. Trois volets ont été abordés : l'identification des typologies de MOD observées dans trois cours d'eau différents, l'évolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne et le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour prédire la concentration en COD des eaux de surface. Pour ce faire, un suivi hebdomadaire par spectrométrie de fluorescence 3D de la MOD en Seine, Marne (de Chennevières à Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) a été réalisé sur un ensemble de 12 sites de prélèvement (n = 373) entre juillet 2015 et juin 2016.

Dans un **premier temps**, un modèle PARAFAC a été développé pour l'ensemble des cours d'eau étudiés permettant d'obtenir une caractérisation fine de la qualité de MOD fluorescente. Dix composantes de fluorescence, classées en trois familles distinctes de composés « type » de fluorescence constitutifs de la matière organique ont été identifiées. Les composantes C10, C9, C5 et C8 sont associées à des composés de type protéique (bandes γ et δ). Les composantes C1, C7, C2 et C4 sont reliées à fluorescence de composés de type substances humiques (bandes α et α') de diverses maturités. Enfin les composantes C3 et C6 sont associées à des composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (bande β). Le modèle développé présente deux composantes communes (C4 et C7) sur les sept composantes obtenues lors d'une étude réalisée par P.T.Nguyen (2014) sur le même bassin entre 2011 et 2013. Ces différences de nombre et type de composantes peuvent être associées à une fréquence d'échantillonnage plus importante dans le cadre de ce manuscrit, ainsi qu'au nombre plus important d'échantillons utilisés pour réaliser le traitement de décomposition par PARAFAC (n = 373 vs 102). Néanmoins, on notera que l'augmentation du nombre de composantes identifiées doit principalement être imputée aux variations temporelles et à la typologie de MOD en présence plutôt qu'à l'augmentation du nombre de prélèvements.

Dans un **second temps**, la MOD observée en Seine (Choisy), Marne (Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) a été caractérisée par spectrométrie de fluorescence 3D. Pour les trois cours d'eau, le signal de fluorescence peut varier de manière assez importante entre les périodes de basses eaux et de hautes eaux, avec globalement des intensités plus faibles en hautes eaux pour les composantes de type protéique alors qu'elles sont nettement plus élevées pour les composantes de type substances humiques. Les composantes de type substances humiques augmentent globalement de 60 à 100 % en hautes eaux pour les trois rivières sauf dans le cas de la composante C7 en Marne qui est stable alors qu'elle augmente de plus de 100 % en Seine et Oise.

Outre les variations de quantité de MOD fluorescente, des variations temporelles de qualité de MOD sont également observées. Pour chacun des cours d'eau, les suivis réalisés ont démontré la présence d'une MOD majoritairement de type substances humiques (≈ 76 % du signal total), indépendamment du point de prélèvement et de la période suivie. Une décroissance moyenne de 59 % du pourcentage de composés de type protéique a été observée entre la période de bas débits (≈ 35 %) et la période de hauts débits (≈ 22 %) pour les trois cours d'eau.

Malgré ces tendances communes, des spécificités de MOD propres à la Marne, la Seine et l'Oise ont été identifiées. L'Oise présente la signature de fluorescence la plus humique des trois cours

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

d'eau étudiés, indépendamment de la période. La signature de fluorescence de la Seine est similaire à la Marne. Cependant, la Marne présente le pourcentage de contribution de C7 le plus élevé (10%) indépendamment des débits observés.

Notre étude a également permis de mettre en évidence la présence d'une MOD plus humique issue du ruissellement lors du pic de crue ($1390 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) observée en Seine le 03/06/16 avec, par ordre décroissant de contributions : C1 de type substances humiques (ubiquiste dans les milieux récepteurs), C4 de type substances humiques terrestres sous forme réduite observée principalement aux pics de débit et C3 de type substances humiques issues d'une activité biologique récente. Ainsi des variations temporelles des sources de MOD ont été observées pour ces trois cours d'eau selon la situation hydrologique.

Un **troisième volet** de ces travaux a porté sur l'étude de l'évolution spatio-temporelle de la MOD en Seine, entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. Une décroissance du pourcentage total de la contribution des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont et l'aval immédiat de Paris en passant de 64 à 60 %. Cette modification du pourcentage de répartition peut être imputée aux rejets des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). Cette répartition est également observée en aval de la STEU *Seine Aval* ($1\,700\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). Néanmoins, toutes les composantes de fluorescence n'évoluent pas de façon identique entre l'amont et l'aval de Paris. Différentes typologies d'évolution des composantes de fluorescentes ont été identifiées, permettant de mettre en évidence le comportement STEU spécifique de certaines composantes telles que les composantes de type protéique (C5, C9, C8) et type substances humiques biologiques issues d'une activité biologique récente (C3). Les plus importantes augmentations de fluorescence sont observées pour les composantes C3 (188 %) et C8 (275 %) entre l'aval immédiat de Paris et l'aval de la STEU *Seine Aval* en périodes de basses eaux suite à une période de maintenance de sa filière de traitement biologique. Pour les hautes eaux, de plus faibles écarts entre l'aval immédiat de Paris et l'aval de la STEU *Seine Aval* sont observés. Cela peut être lié à une plus forte dilution rejets de la STEU *Seine Aval* en Seine, mais également à la fin de la période de maintenance de son traitement biologique (01/10/15 - 31/01/16).

Une autre typologie inclut les composantes de type substances humiques (C1, C2, C4) et une composante de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C6). Bien qu'elles augmentent après la STEU *Seine Aval* en période de bas débits, celles-ci augmentent avec le débit de la Seine en période hauts débits ce qui peut laisser supposer qu'une partie de ces composantes ne provient pas des rejets de STEU. Enfin, la composante C7 n'est pas liée aux rejets de STEU car celle-ci ne présente pas d'évolution entre l'amont et l'aval de Paris, mais présente des évolutions de ses intensités en fonction des débits de la Seine. Ainsi, ce suivi a permis de mettre en évidence les impacts des différentes STEU de l'agglomération parisienne sur la qualité et de la quantité de la MOD par spectrométrie de fluorescence. Le suivi des composantes C8 et C3 pourrait servir de traceur de l'impact des rejets de STEU.

Nous avons testé la sensibilité de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser un apport de MOD d'origine anthropique survenu en aval de Paris, tel que les impacts de la maintenance de la station d'épuration Seine Aval sur le milieu récepteur. Des signatures de fluorescence bien spécifiques peuvent être identifiées selon la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur. La signature de fluorescence observée dans le milieu récepteur, présentait une majorité de composés de type protéique (C8) spécifique de cette activité anthropique ainsi que des composés de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C3). Ces composantes pourraient servir de traceur de l'impact des STEU. Les gestionnaires des milieux récepteurs

Partie B – Potentiels d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD dans les eaux du milieu récepteur

pourraient ainsi suivre aisément les variations de la MOD et la survenue d'épisodes de désoxygénation des milieux aquatiques.

Enfin, l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 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 régression linéaire multiple combinant des composantes de fluorescence de type protéique (C8 et C10) avec l'absorbance à 254 nm. Ainsi ce modèle a fait ses preuves pour prédire des concentrations en COD dans les milieux récepteurs avec un fort gradient d'urbanisation, tout en intégrant des données issues de différentes situations hydrologiques (hautes et basses eaux).

Ces résultats illustrent ainsi le fort potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux récepteurs aquatiques en termes de caractérisation rapide de la MOD fluorescente et de prédiction de la concentration en COD dans des milieux récepteurs sous forte pression urbaine. 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.

Conclusions et perspectives

La matière organique est ubiquiste dans l'environnement et au cœur de nombreux processus régissant la qualité des milieux aquatiques. En effet, la MOD a généralement une grande capacité d'interaction avec les micropolluants métalliques et organiques (Buffle, 1988), ce qui peut modifier leur biodisponibilité (Campbell, 1995 ; Haitzer et al., 1998). En outre, la MOD a un impact aujourd'hui bien connu sur la qualité du milieu et sur le développement des chaînes trophiques (désoxygénation, eutrophisation, etc.) (Wetzel, 1983b ; Thurman, 1984).

Dans les milieux récepteurs aquatiques, l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D en ligne permettrait de suivre l'évolution en temps réel de la qualité et la quantité de MOD. Les informations obtenues seraient précieuses pour les gestionnaires d'usine de potabilisation des eaux. Caractériser la MOD dans les eaux prélevées à destination des usines de potabilisation permet d'anticiper sa traitabilité qui peut varier de façon saisonnière (crués, étiages), mais aussi d'estimer le risque de génération de sous-produits de désinfection toxiques pour la santé. En effet, il a déjà été démontré que l'influence de la MOD sur la formation de sous-produits de désinfection et également sur le colmatage de membranes d'ultrafiltration dépend de la concentration en carbone organique dissous mais aussi, dans une large mesure, de la qualité de la MOD (Kim and Dempsey, 2013).

Les STEU françaises intègrent de nombreuses technologies performantes pour le traitement biologique des eaux résiduaires et des sous-produits : biofiltres, bioréacteurs à membranes, traitement biologique des jus, etc. Si ces technologies intensives permettent de maintenir une haute qualité de traitement, leur pilotage nécessite en revanche un haut niveau d'expertise technico-scientifique et une métrologie adaptée. L'amélioration du suivi et de la caractérisation en ligne de la matière organique présente en entrée et sortie des différents procédés fait partie des voies envisagées pour optimiser le contrôle et le pilotage des installations de traitement. Depuis de nombreuses années, la caractérisation de la MOD en STEU est basée sur la mesure de paramètres telle que la DCO et la DBO₅. Ces procédures de suivi actuelles sont chronophages et nécessitent une analyse en laboratoire. La temporalité de ces analyses ne permet donc pas de réaliser des prises de décisions efficaces au vu des faibles temps de séjours des eaux usées dans les infrastructures de traitement. Afin d'atteindre les objectifs de traitement et de préservations des milieux imposés par la réglementation, il est important de disposer d'outils de contrôles rapides.

Le choix d'utiliser la spectrométrie de fluorescence 3D dans le cadre de ce travail a été justifié par sa rapidité d'analyse et sa grande cadence analytique, mais aussi par la possibilité d'être utilisée en ligne. Bien qu'apportant une caractérisation qualitative et semi-quantitative de la MOD par le biais de fluorophores représentatifs de la structure « type » de certains composés (substances humiques, protéique, etc.). Celle-ci permet l'apport de nombreuses informations sur la MOD. **L'objectif principal de cette thèse était de mettre en évidence le potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour la caractérisation de la matière organique dissoute en station d'épuration (partie A) et dans le milieu récepteur (partie B).**

Dans la **partie A**, le potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour la caractérisation de la matière organique dissoute en station d'épuration a été observé. Les résultats de cette partie présentent un intérêt majeur pour les gestionnaires de filières de traitement des eaux usées résiduaires urbaines.

Dans le **Chapitre II**, les fluorophores responsables du signal de fluorescence en entrée de la station de traitement des eaux usées (STEU) *Seine Centre* ont été caractérisés. Un total de six

Conclusions et perspectives

composantes PARAFAC ont été identifiées à partir des spectres d'excitation-émission des eaux usées prélevées en entrée de la STEU *Seine Centre*. Trois d'entre elles sont reliées aux composés de type protéique (C1, C3 et C4) alors que les autres présentent des localisations similaires aux composés de type substances humiques de différentes origines et/ou maturités (C2, C5, C6).

Ces fluorophores ont été utilisés pour suivre l'évolution temporelle de la MOD des eaux usées en entrée de la STEU *Seine Centre*. La charge des eaux usées semble augmenter durant la matinée avec notamment une augmentation entre 08h30 et 14h00 des concentrations de MES, COT, COD des DBO₅ totale et soluble ainsi que des DCO totale et soluble pour se stabiliser ensuite jusqu'à 18h00. Le signal de fluorescence des eaux brutes est principalement constitué de composés de type protéique (C3, C1, C4). On observe de plus faibles intensités de fluorescence liées aux composés de type substances humiques (C2, C6, C5). Des variations qualitatives et quantitatives de la MOD pendant la journée ont été observées par la spectrométrie de fluorescence 3D. Ce qui souligne la nécessité de caractériser la MOD en continu et en temps réel dans les eaux usées des STEU.

Afin d'apporter des éléments de réponses sur la nature réelle des composantes de type substances humiques (C2, C5, C6), un fractionnement d'une eau brute de STEU selon l'hydrophobicité a été réalisé. Celui-ci nous a permis d'évaluer la répartition des fluorophores de type substances humiques (C2, C5 et C6) selon les différentes fractions. Les fluorophores associés à la composante C2 se trouvent pour la plupart dans la fraction HPO. Les fluorophores associés à C6 sont à moins de 40 % dans la fraction HPO et donc à 60 % dans des fractions non humiques (HPI et TPI). Il apparaît que près de la moitié des fluorophores associés à C5 en STEU se trouvent dans des fractions non humiques tandis que pour ceux se trouvant dans la fraction HPO, un réel doute subsiste sur leur nature réellement humique. En effet, les agents azurants présentent une fluorescence similaire à C5 en termes de localisation. En outre, un calcul de bilan de masse, très imparfait, montre que les agents azurants sont émis dans les eaux usées domestiques en quantité suffisamment grande pour être à l'origine d'environ 10 % de la fluorescence des eaux usées en C5. Ces résultats ont montré qu'une partie importante des fluorophores associés aux pics C5 et C6 ne sont pas réellement de nature humique en STEU.

Une étude du caractère biodégradable des fluorophores (C1 à C6) des eaux usées d'entrée de STEU a été réalisée. En termes de fluorescence, l'évolution de la MOD entre les jours 0 et 15 est très nette, avec une diminution très forte (- 75 à - 90 %) de l'intensité de fluorescence pour les pics protéiques (C1, C3 et C4). Le pic C3 notamment présente la baisse la plus forte (- 90 %), laissant supposer qu'il pourrait être un bon indicateur de la MOD biodégradable dans les eaux usées. Pour les pics de type substances humiques la fluorescence baisse fortement (- 66 %) pour les substances humiques d'origine biologique récente (C2). Pour les pics liés à des substances humiques plus matures, la baisse est plus faible (- 24 % pour C6). L'intensité du pic de fluorescence C5 augmente même de 28 %. Ces résultats montrent que la spectrométrie de fluorescence permet de distinguer les fluorophores dans les eaux usées selon leur biodégradabilité. Il apparaît que la biodégradabilité des pics humiques (C6 et C5) est nettement inférieure à celle des pics protéiques. Il nous est toutefois impossible d'écarter l'hypothèse d'une forte biodégradabilité des composantes C5 et C6 combinée avec une forte production pendant l'incubation ce qui aurait pour effet de maintenir voire d'augmenter les intensités de fluorescence en C5 et C6 après l'incubation.

Dans le **Chapitre III**, des modèles de prédiction de la qualité des eaux brutes basés sur les relations potentielles entre des paramètres dérivés de la spectrométrie de fluorescences et des paramètres de suivi de qualité des eaux traditionnellement utilisés (DBO₅ soluble, DCO soluble, [NH₄⁺]) ont été identifiés dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre*, puis appliqués pour les autres STEU du SIAAP. La composante C2 ($\lambda_{ex-em} = 295/404$ nm) permet de prédire la concentration en ammonium observée dans les eaux usées d'entrée de STEU. Les corrélations les

Conclusions et perspectives

plus importantes ont été trouvées entre les composés de type protéine tyrosine C3 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 275/375 \text{ nm}$) et les DBO₅ et DCO solubles. Comme cela avait été identifié lors de l'étude de la biodégradabilité des fluorophores, le pic C3 est un indicateur pertinent du potentiel de dégradation de la MOD dans les eaux usées d'entrée de STEU. Son utilisation pourrait dans certains cas se substituer aux méthodes classiques de mesure des DCO soluble (bientôt interdite dans l'Union européenne) et DBO₅ soluble (mesure qui prend 5 jours). Le modèle de prédiction de la DBO₅ soluble a encore été amélioré en utilisant la régression linéaire multiple.

L'utilisation de PARAFAC pour une application opérationnelle *in situ* étant pour le moment impossible, une approche peak-picking basée sur l'emplacement des maximums de fluorescence des composantes PARAFAC a été développée. L'ensemble des modèles prédictifs ont donc été développés avec l'intensité des pics liées aux composantes à la place des scores. Ces modèles ont démontré avec succès leur potentiel de transfert vers les opérationnels pour une utilisation dans les eaux usées de la STEU *Seine Centre*. Dans le cas de la DBO₅ soluble, le modèle prédictif développé semble tout à fait adapté aux différentes STEU du SIAAP échantillonnées dans le cadre de ce travail. Cette approche est facile d'utilisation, automatisable et transposable *in situ*, ce qui permettra l'obtention rapide de ces informations. Ces informations aideront la prise de décision pour les gestionnaires de STEU pour mieux contrôler les conditions d'exploitation tout en réalisant des économies d'énergies et de réactifs. De plus, ces relations vont permettre d'obtenir rapidement des informations sur le potentiel de biodégradabilité des eaux brutes permettant ainsi d'obtenir un contrôle optimisé des procédés biologiques.

Dans le **Chapitre IV**, Le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour suivre l'évolution de la MOD au long de la filière épuratoire a également été observé pour les STEU *Seine Centre* et *Seine Grésillions*. En entrée des deux STEU échantillonnées et également au niveau du traitement primaire, les intensités de fluorescence des composés de type protéique (C1, C4, C3) composent la majorité du signal de fluorescence de la MOD, les pics associés aux fluorophores de type substances humiques (C2, C6, C5) sont largement minoritaires. Cette répartition change dès la sortie du premier étage du traitement biologique où ce sont les composés de types fulviques et humiques qui dominent le spectre de fluorescence. Ce phénomène est le résultat d'abattelements nettement plus importants des fluorophores de type protéique (C1, C3 et C4) que les fluorophores de type substances humiques moins biodégradables. Une augmentation de l'intensité de fluorescence de l'ordre de 10 à 20 % de l'ensemble des composés fluorescents est constatée entre les étapes de nitrification et de dénitrification. Cela pourrait être dû à une accumulation de composés humiques et protéique issus de l'activité bactérienne et/ou du processus de maturation de la matière organique.

Ainsi le développement de technologies de suivi rapide de la qualité de la MO des eaux usées telles que la spectrométrie de fluorescence 3D présente un fort potentiel d'application pour caractériser la MOD des eaux usées. La spectroscopie de fluorescence pourrait permettre d'estimer de manière satisfaisante en temps réel et *in situ* la quantité de carbone organique biodégradable présente dans les affluents de STEU. Cette méthodologie présente une rapidité d'acquisition supérieure à celle des méthodes actuellement utilisées (ex : carbone organique dissous, demande biochimique en oxygène en 5 jours) ce qui permettra une réaction plus efficace sur la gestion des procédés épuratoires. Par exemple, connaître en temps réel la quantité de matière organique biodégradable disponible en entrée des ouvrages de traitement biologique grâce à cette méthodologie pourrait permettre de réaliser des économies conséquentes en termes de réactifs chimiques (méthanol) ou encore d'énergie (pompage, aération).

Conclusions et perspectives

Les modèles prédictifs (DBO₅ soluble, DCO soluble, Ammonium) développés dans le cadre de ces travaux vont pouvoir être utilisés au SIAAP dans un premier temps avec des échantillons ponctuels mais à terme, cette méthode, aisément automatisable pourrait être utilisée *in situ*. Cela fera l'objet d'un travail mené en 2018. Il s'agira de mettre en place au SIAAP la caractérisation de la MOD en ligne par spectrométrie de fluorescence 3D. Cela sera réalisé dans un premier temps à la STEU *Seine Centre* puis ensuite cette méthodologie sera étendue aux autres STEU du SIAAP. Bien entendu, les modèles prédictifs mis en place pourront être améliorés (ex : intégration d'échantillons issus de périodes de pluies) et adaptés à chaque STEU.

Plusieurs problématiques associées à la mise en place de cette méthodologie *in situ* pourront être abordées. Deux dispositifs d'acquisitions des données de fluorescence pourraient être testés. Le premier serait constitué d'une sonde de fluorescence capable de mesurer à différents couples de longueurs d'onde d'excitation-émission préalablement fixés, basés sur ceux définis dans ce manuscrit. Les résultats obtenus avec ce premier dispositif pourraient être comparés avec ceux obtenus avec un spectromètre de fluorescence 3D. De nombreux effets de matrice peuvent interférer sur la mesure d'intensités de fluorescence *in situ*. Pour tester la sensibilité du dispositif de mesure vis-à-vis des effets de la température ou encore de la turbidité sur le signal de fluorescence, différentes expérimentations seraient envisagées. En effet, la température et la turbidité sont connues pour causer des phénomènes d'extinctions de fluorescence, résultant en une sous-estimation du signal mesuré. Pour pallier ce type de phénomène, des algorithmes de correction du signal basés sur ces résultats pourront être intégrés dans la procédure de traitement du signal. Pour s'affranchir des effets de particules en suspension sur la mesure en ligne, un dispositif de filtration en ligne pourra être testé. L'impact des processus d'encrassement de la sonde *in situ* pourra également être évalué. Un protocole de nettoyage de la sonde devra donc être mis en place tout en limitant au maximum l'intervention humaine (bullage d'air comprimé, jet d'eau sous pression, etc.). Enfin, afin d'étudier la sensibilité et la qualité de la mesure dans le temps, des tests de répétabilité des mesures d'une solution de concentration connue à différents intervalles de temps pourraient être réalisés en parallèle sur le dispositif de mesure *in situ* et sur un appareil de référence au laboratoire.

Dans la **partie B** de ce manuscrit, les applications de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser la MOD en milieu aquatique sous forte pression urbaine ont été mises en évidence. Ces travaux ont porté sur la caractérisation physico-chimique de la MOD dans la Seine et de deux de ses principaux affluents, la Marne et l'Oise.

Trois volets ont été abordés : l'identification des typologies de MOD observées dans trois différents cours d'eau, l'évolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne et le potentiel de la spectrométrie de fluorescence 3D pour prédire la concentration en COD des eaux de surface. Pour ce faire, un suivi hebdomadaire par spectrométrie de fluorescence 3D de la MOD en Seine, Marne (de Chennevières à Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) a été réalisé sur un ensemble de 12 sites de prélèvement (n = 373) entre Juillet 2015 et Juin 2016.

Dans un **premier temps**, un modèle PARAFAC a été développé pour l'ensemble des cours d'eaux étudiés permettant d'obtenir une caractérisation fine de la qualité de MOD fluorescente. Dix composantes de fluorescence, classées en trois familles distinctes de composés type de fluorescence constitutifs de la matière organique ont été identifiées. Les composantes C10, C9, C5 et C8 sont associées à des composés de type protéique (bandes γ et δ). Les composantes C1, C7, C2 et C4 sont reliées à fluorescence de composés de type substances humiques (bandes α et α') de diverses maturités. Enfin les composantes C3 et C6 sont associées à des composés de type

Conclusions et perspectives

substances humiques issues d'une activité biologique récente (bande β). Le modèle développé présente deux composantes communes (C4 et C7) sur les sept composantes obtenues lors d'une étude réalisée par P.T.Nguyen (2014) sur le même bassin entre 2011 et 2013. Ces différences de nombre et type de composantes peuvent être associées à une fréquence d'échantillonnage plus importante dans le cadre de ce manuscrit, ainsi qu'au nombre plus important d'échantillons utilisés pour réaliser le traitement de décomposition par PARAFAC ($n = 373$ vs 102). Néanmoins, on notera que l'augmentation du nombre de composantes identifiées doit principalement être imputée aux variations temporelles et à la typologie de MOD en présence plutôt qu'à l'augmentation du nombre de prélèvements.

Dans un **second temps**, la MOD observée en Seine (Choisy), Marne (Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) a été caractérisée par spectrométrie de fluorescence 3D.

Pour les trois cours d'eau, le signal de fluorescence peut varier de manière assez importante entre les périodes de basses eaux et de hautes eaux avec globalement des intensités plus faibles en hautes eaux pour les composantes de type protéique, alors qu'elles sont nettement plus élevées pour les composantes de type substances humiques. Les composantes de type substances humiques augmentent globalement de 60 à 100 % en hautes eaux pour les trois rivières sauf dans le cas de la composante C7 en Marne qui est stable alors qu'elle augmente de plus de 100 % en Seine et Oise. Outre les variations de quantité de MOD fluorescente, des variations temporelles de qualité de MOD sont également observées. Pour chacun des cours d'eau, les suivis réalisés ont démontré la présence d'une MOD majoritairement de type substances humiques (≈ 76 % du signal total), indépendamment du point de prélèvement et de la période suivie. Une décroissance moyenne de 37 % du pourcentage de composés de type protéique a été observée entre la période de bas débits (≈ 35 %) et la période de hauts débits (≈ 22 %) pour les trois cours d'eaux.

Malgré ces tendances communes, des spécificités de MOD propres à la Marne, la Seine et l'Oise ont été identifiées. L'Oise présente la signature de fluorescence la plus humique des trois cours d'eau étudiés, indépendamment de la période. La signature de fluorescence de la Seine est similaire à la Marne. Cependant, la Marne présente le pourcentage de contribution de C7 le plus élevé (10 %) indépendamment des débits observés.

Notre étude a également permis de mettre en évidence la présence d'une MOD plus humique issue du ruissellement lors du pic de crue ($1390 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) observée en Seine le 03/06/16 avec, par ordre décroissant de contributions : C1 de type substances humiques ubiquiste dans les milieux récepteurs, C4 de type substances humiques terrestres sous forme réduite observée principalement aux pics de débits et C3 de type substances humiques issues d'une activité biologique récente. Ainsi des variations temporelles des sources de MOD ont été observées pour ces trois cours d'eaux selon la situation hydrologique.

Un **troisième volet** de ces travaux a porté sur l'étude de l'évolution spatio-temporelle de la MOD en Seine, entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne en lien avec les rejets des STEU de l'agglomération.

Une décroissance du pourcentage total de la contribution des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont et l'aval immédiat de Paris en passant de 64 à 60 % en période de bas débits. Cette modification du pourcentage de répartition peut être imputée aux rejets des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). Cette répartition est également observée en aval de la STEU *Seine Aval* ($1\,700\,000 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$). Néanmoins, toutes les composantes de fluorescence n'évoluent pas de façon identique entre l'amont et l'aval de Paris. Différentes typologies d'évolution des composantes de fluorescentes ont été identifiées, permettant de mettre en évidence le comportement STEU spécifique de certaines composantes

Conclusions et perspectives

telles que les composantes de type protéique (C5, C9, C8) et type substances humiques biologiques issues d'une activité biologique récente (C3). Les plus importantes augmentations de fluorescence sont observées pour les composantes C3 (188 %) et C8 (275 %) entre l'aval immédiat de Paris et l'aval de la STEU *Seine Aval* en périodes de basses eaux suite à une période de maintenance (01/10/15 - 31/01/16) de sa filière de traitement biologique. Cela peut être lié à une plus forte dilution rejets de la STEU *Seine Aval* en Seine, mais également à la fin de la période de maintenance de son traitement biologique (01/10/15 - 31/01/16).

Une autre typologie inclut les composantes de type substances humiques (C1, C2, C4) et une composante de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C6). Bien qu'elles augmentent après la STEU *Seine Aval* en période de bas débits, celles-ci augmentent avec le débit de la Seine en période hauts débits ce qui peut laisser supposer qu'une partie de ces composantes ne provient pas des rejets de STEU. Enfin, la composante C7 n'est pas liée aux rejets de STEU car celle-ci ne présente pas d'évolution entre l'amont et l'aval de Paris, mais présente des évolutions de ses intensités en fonction des débits de la Seine. Ainsi, ce suivi a permis de mettre en évidence les impacts des différentes STEU de l'agglomération parisienne sur la qualité et sur la quantité de la MOD par spectrométrie de fluorescence. Le suivi des composantes C8 et C3 pourrait servir de traceur de l'impact des rejets de STEU.

Nous avons testé la sensibilité de la spectrométrie de fluorescence 3D pour caractériser un apport de MOD d'origine anthropique survenu en aval de Paris, tel que les impacts de la maintenance de la station d'épuration Seine Aval sur le milieu récepteur. Des signatures de fluorescence bien spécifiques peuvent être identifiées selon la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur. La signature de fluorescence observée dans le milieu récepteur présentait une majorité de composés de type protéique (C8) spécifique de cette activité anthropique ainsi que des composés de type substances humiques biologiques récentes (C3). Ces composantes pourraient servir de traceurs de l'impact des STEU. Les gestionnaires des milieux récepteurs pourraient ainsi suivre aisément les variations de la MOD et la survenue d'épisodes de désoxygénation des milieux aquatiques.

Enfin dans un **quatrième volet**, l'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 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 régression linéaire multiple combinant des composantes de fluorescence de type protéique (C8 et C10) avec l'absorbance à 254 nm.

Ainsi, ces résultats illustrent le fort potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux récepteurs aquatiques en termes de caractérisation rapide de la qualité et quantité de MOD fluorescente ainsi qu'en termes de prédiction de la concentration en COD dans des milieux récepteurs sous forte pression urbaine. De telles observations ouvrent également de nombreux autres champs d'applications (ex : développent pour un suivi *in situ* de la ressource, étude du potentiel de production de sous-produit de désinfection, suivi d'événement de pollution, etc.). Cet outil permet notamment d'apporter des informations complémentaires sur la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur. Pour ce faire, on pourrait imaginer l'installation de sondes *in situ* localisées sur les sites de Choisy en Seine et d'Alfortville en Marne pour estimer les variations de MOD sur la zone amont de Paris, mais également une autre sonde de fluorescence localisée en aval de la STEU *Seine Aval* pour évaluer les impacts des rejets urbains de l'agglomération parisienne sur la MOD en Seine. 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.

Conclusions et perspectives

Références bibliographiques

- Ahmad, S.R., Reynolds, D.M., 1999. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control. *Water Research* 33, 2069–2074.
- Aiken, G.R., McKnight, D.M., Thorn, K.A., Thurman, E.M., 1992. Isolation of hydrophilic organic acids from water using nonionic macroporous resins, *Org. Geochem.*, 4, 567–573.
- Aiken, G.R., Hsu-Kim, H., Ryan, J.N., 2011. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environ. Sci. Technol.* 45, 3196–201. doi: 10.1021/es103992s
- Alberts, J.J., Takács, M., 2004. Comparison of the natural fluorescence distribution among size fractions of terrestrial fulvic and humic acids and aquatic natural organic matter. *Organic Geochemistry* 35 (10), 1141–1149. doi: 10.1016/j.orggeochem.2004.06.010
- Allan, J.D., 1995. *Stream Ecology: Structure and Function of Running Waters*, Chapman & Hall, London.
- Andrade-Eiroa, Á., Canle, M., Cerdá, V., 2013. Environmental Applications of Excitation-Emission Spectrofluorimetry: An In-Depth Review I. *Applied Spectroscopy Reviews* 48, 1–49. doi: 10.1080/05704928.2012.692104
- Aoustin, E., Schaefer, A., Fane, A.G., Waite, T.D. 2001. Ultrafiltration of Natural Organic Matter. *Separation and Purification Technology* 22, 63-78.
- Assaad, A., Pontvianne, S., Pons, M.N., 2014. Photodegradation-based detection of fluorescent whitening agents in a mountain river. *Chemosphere* 100, 27–33. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.095
- Azami, H., Sarrafzadeh, M.H., Mehrnia, M.R., 2012. Soluble microbial products (SMPs) release in activated sludge systems: a review. *Iranian journal of environmental health science & engineering* 9, 30.
- Baalousha, M., Motelica-Heino, M., Le Coustumer, P., 2006. Conformation and size of humic substances: Effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 272, 48–55
- Baghoth, S.A., Sharma, S.K., Amy, G.L., 2011. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation–emission matrices and PARAFAC. *Water Research* 45, 797–809. doi: 10.1016/j.watres.2010.09.005
- Bai, F., Wang, X., 2011. Study on dynamics model of biodegradation of organic matter in aerobic mesophilic composting reactor for sanitary disposal of human feces. In *International conference on environmental, biomedical and biotechnology*, 3, 19–21 August, Shanghai (pp. 11–16). Singapore: IACSIT Press.
- Bajpai, D., Tyagi, V. K., 2007. Laundry detergents: an overview. *Journal of Oleo Science*, 56, 327–340.
- Baker, A., 2001. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Characterization of Some Sewage-Impacted Rivers. *Environmental Science & Technology* 35, 948–953. doi: 10.1021/es000177t
- Baker, A., Inverarity, R., Charlton, M., Richmond, S., 2003. Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England. *Environmental Pollution* 124, 57–70.
- Baker, A., Inverarity, R., 2004. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality. *Hydrological Processes* 18, 2927–2945. doi: 10.1002/hyp.5597
- Baker, A., Spencer, R.G.M., 2004. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Sci. Total Environ.*, 333(1–3), 217–232.

Références bibliographiques

- Baker, A., 2005. Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter. *Water Research* 39, 4405–4412. doi: 10.1016/j.watres.2005.08.023
- Balcarczyk, K.L., Jones, J.B., Jaffe, R., Maie, N., 2009. Stream dissolved organic matter bioavailability and composition in watersheds underlain with discontinuous permafrost. *Biochemistry* 94, 255–270.
- Barber, L.B., Leenheer, J.A., Noyes, T.I., Stiles, E.A., 2001. Nature and transformation of dissolved organic matter in treatment wetlands. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4805–4816. doi: 10.1021/es010518i
- Barker, D.J., Stuckey, D.C., 1999. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research* 33 (14), 3063–3082. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00022-6.
- Bari, A., Farooq, S., 1985. Measurement of wastewater treatment efficiency by fluorescence and UV absorbance. *Environmental monitoring and assessment* 5, 423–434.
- Bierozza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2009. Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment. *Science of The Total Environment* 407, 1765–1774. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.013
- Bierozza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2011. Classification and calibration of organic matter fluorescence data with multiway analysis methods and artificial neural networks: an operational tool for improved drinking water treatment. *Environmetrics* 22, 256–270. doi: 10.1002/env.1045
- Bierozza, M., Baker, A., Bridgeman, J., 2012. Exploratory analysis of excitation–emission matrix fluorescence spectra with self-organizing maps—A tutorial. *Education for Chemical Engineers* 7, e22–e31. doi: 10.1016/j.ece.2011.10.002
- Bertilsson, B., Jones, J.B., 2003. Chapter 1: Supply of Dissolved Organic Matter to Aquatic Ecosystems: Autochthonous Sources, In *Aquatic Ecology*, edited by Stuart E.G. Findlay and Robert L. Sinsabaugh, Academic Press, Burlington, 2003, Pages 3–24, *Aquatic Ecosystems*. doi: 10.1016/B978-012256371-3/50002-0
- Bloom, P.R., Leenheer, J.A., 1989. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterizing humic substances. In: HAYES, M. H. B. et al. (Ed.) *Humic substances II. In search for the structure*. Chichester: John Wiley, p.409–446
- Blough, N.V., Zafiriou, O.C., Bonilla, J., 1993. Optical absorption spectra of waters from the Orinoco River outflow: Terrestrial input of colored organic matter to the Caribbean. *J. Geophys. Res.*, 98(C2), 2271–2278.
- Blough, N. and Del Vecchio, R., 2002. Chromophoric DOM in the coastal environment. In: D.A. Hansell and C.A. Carlson (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter* (pp. 509–546). San Diego, CA: Academic Press.
- Borken, W., Matzner, E., 2009. Reappraisal of drying and wetting effects on C and N mineralization and fluxes in soils. *Global Change Biology* 15, 808–824. doi: 10.1111/j.1365-2486.2008.01681.x
- Bourgeois, W., Burgess, J.E., Stuetz, R.M., 2001. On-line monitoring of wastewater quality: a review. *Journal of chemical technology and biotechnology* 76, 337–348.
- Boving, T., Meritt, D., Boothroyd, J., 2004. Fingerprinting sources of bacterial input into small residential watersheds: fate of fluorescent whitening agents. *Environmental Geology* 46. doi: 10.1007/s00254-004-0988-1
- Brdjanovic, D., Van Loodsrecht, M.C.M., Versteeg, P., Hooijmans, C.M., Alaerts, G.J., Heijnen, J.J., 2000. Modeling COD, N and P removal in a full-scale WWTP Haarlem Waarderpolder. *Water Research* 34, 846–858.

Références bibliographiques

- Bridgeman, J., Baker, A., Carliell-Marquet, C., Carstea, E., 2013. Determination of changes in wastewater quality through a treatment works using fluorescence spectroscopy. *Environmental Technology* 34, 3069–3077. doi: 10.1080/09593330.2013.803131
- Bro, R., 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 38, 149–171.
- Bro, R., 1998. Multi-way analysis in the food industry. *Models Algorithms and Applications*, PhD thesis, University of Amsterdam.
- Bro, R., Kiers, H.A.L., 2003. A new efficient method for determining the number of components in PARAFAC models. *Journal of Chemometrics*, 17, 274-286.
- Buffle, J., 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach.*, Ellis Horwood. ed. New York.
- Butler, D., Friedler, E., Gatt, K., 1995. Characterising the quantity and quality of domestic wastewater inflows. *Water Science and Technology* 31, 13–24.
- Calace, N., Petronio, B.M., Persia, S., Pietroletti, M., Pacioni, D., 2007. A new analytical approach for humin determination in sediments and soils. *Talanta* 71, 1444-8.
- Cammack, W.L., Kalff, J., Prairie, Y.T., Smith, E.M., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in lakes: Relationships with heterotrophic metabolism. *Limnology and Oceanography* 49, 2034–2045.
- Campbell, P.G., 1995. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critic of the free ion model, in: *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Buffle J. and Van Leeuwen. John Wiley & sons, pp. 45–102.
- Carstea, E.M., Baker, A., Pavelescu, G., Boomer, I., 2009. Continuous fluorescence assessment of organic matter variability on the Bournbrook River, Birmingham, UK. *Hydrological Processes* 23, 1937–1946. doi: 10.1002/hyp.7335
- Carstea, E.M., Baker, A., Bieroza, M., Reynolds, D., 2010. Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Research* 44, 5356–5366. doi: 10.1016/j.watres.2010.06.036
- Carstea, E.M., 2012. Fluorescence spectroscopy as a potential tool for in-situ monitoring of dissolved organic matter in surface water systems, in: *Water Pollution*. InTech.
- Carstea, E.M., Bridgeman, J., Baker, A., Reynolds, D.M., 2016. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Research* 95, 205–219. doi: 10.1016/j.watres.2016.03.021
- Carstensen, J., Vanrolleghem, M., Rauch, C., Reichert, W., 1997. Terminology and methodology in modelling for water quality management - a discussion starter. *Water Science and Technology*, 36(5), 157-168.
- Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E.J., Pan, H., Dai, S., 2002. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48, 59–68.
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation–Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 37, 5701–5710. doi: 10.1021/es034354c
- Chen, H., Liao, Z.L., Gu, X.Y., Xie, J.Q., Li, H.Z., Zhang, J., 2017. Anthropogenic Influences of Paved Runoff and Sanitary Sewage on the Dissolved Organic Matter Quality of Wet Weather Overflows: An Excitation-Emission Matrix Parallel Factor Analysis Assessment. *Environmental Science and Technology* 51, 1157-1167. doi: 10.1021/acs.est.6b03727

Références bibliographiques

- Choi, Y.Y, Baek, S.R., Kim J.I., Choi, J.W, Hur, J., Lee, T.U., Park, C.J, Lee, B.J, 2017. Characteristics and Biodegradability of Wastewater Organic Matter in Municipal Wastewater Treatment Plants Collecting Domestic Wastewater and Industrial Discharge. *Water* 9, 409. doi: 10.3390/w9060409
- Chong, S., Aziz, A., Harun, S., 2013. Fibre Optic Sensors for Selected Wastewater Characteristics. *Sensors* 13 (7), 8640–8668. doi: 10.1007/s11270-015-2448-9
- Choubert, J.M., 2002. Analyse et optimisation du traitement de l'azote par boues activées à basse température. Université Louis Pasteur-Strasbourg I.
- Ciputra, S., Antony, A., Phillips, R., Richardson, D., Leslie, G., 2010. Comparison of treatment options for removal of recalcitrant dissolved organic matter from paper mill effluent. *Chemosphere* 81, 86–91. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.06.060
- Clark, C.D., Jimenez-Morais, J., Jones, G., Zanardi-Lamardo, E., Moore, C.A., Zika, R.G., 2002. A time-resolved fluorescence study of dissolved organic matter in a riverine to marine transition zone. *Marine Chemistry* 78, 121 – 135.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51 (4), 325-346. doi: 10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Coble, P.G., 2007. Marine optical biogeochemistry: the chemistry of ocean color. *Chem. Rev.* 107, 402–418. doi: 10.1021/cr050350
- Coble, P.G., Lead, J., Baker, A., Reynolds, D.M., Spencer, R.G., 2014. Aquatic organic matter fluorescence. Cambridge University Press.
- Cohen, E., Levy, G.J., Borisover, M., 2014. Fluorescent components of organic matter in wastewater: Efficacy and selectivity of the water treatment. *Water Research* 55, 323–334. doi: 10.1016/j.watres.2014.02.040
- Cole, J.J., Likens, G.E., Strayer, D.L., 1982. Photosynthetically produced dissolved organic carbon: An important carbon source for planktonic bacteria. *Limnology and Oceanography* 27, 1080–1090.
- Conmy R.N., Coble, P.G., Del Castillo, C.E., 2004. Performance and calibration of the WetLabs SAFire in-situ fluorometer. *Cont. Shelf Res.*, 24(3), 431–442.
- Conte, P., Piccolo, A., 1999. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1682–1690.
- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 39, 8142–8149. doi: 10.1021/es0506962
- Cory, R.M., Boyer, E.W., McKnight, D.M., 2011. Spectral Methods to Advance Understanding of Dissolved Organic Carbon Dynamics in Forested Catchments. In: Levia D., Carlyle-Moses D., Tanaka T. (eds) *Forest Hydrology and Biogeochemistry. Ecological Studies (Analysis and Synthesis)* 216. Springer, Dordrecht.
- Croué, J.P., 2004. Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization. *Environ. Monit. Assess.* 92, 193–207.
- Cumberland, S.A., Baker, A., 2007. The freshwater dissolved organic matter fluorescence–total organic carbon relationship. *Hydrological Processes* 21, 2093–2099. doi: 10.1002/hyp.6371
- Cuss, C.W., Shi, Y.X., McConnell, S.M., Guéguen, C., 2014. Changes in the fluorescence composition of multiple DOM sources over pH gradients assessed by combining parallel factor analysis and self-organizing maps: Combined PARAFAC-SOM for DOM fluor. *chg. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 119, 1850–1860. doi: 10.1002/2013JG002598

Références bibliographiques

- Cuss, C.W., Guéguen, C., 2015. Relationships between molecular weight and fluorescence properties for size-fractionated dissolved organic matter from fresh and aged sources. *Water Research* 68, 487–497. doi: 10.1016/j.watres.2014.10.013
- Da Silva, M.C.L., Pontvianne, S., Pons, M.N., 2007. Fractionnement de la matière organique pour la caractérisation des eaux usées urbaines. *Techniques Sciences Méthodes* 72–82. doi: 10.1051/tsm/200711072
- Dai, X., Luo, F., Dai, L., Dong, B., 2013. Degradation of Extracellular Polymeric Substances (EPS) in Anaerobic Digestion of Dewatered Sludge. *Procedia Environmental Sciences* 18, 515–521. doi: 10.1016/j.proenv.2013.04.069
- De Perre, C., 2009. Etude des interactions matière organique dissoute: contaminants organiques dans l'environnement aquatique. Bordeaux 1.
- Deronzier, G., Schetrite, S., Racault, Y., Canler, J.P., Heduit, A., Duchene, P., 2001. Traitement de l'azote dans les stations d'épuration biologique des petites collectivités, Document technique FNDAE n°25, 79 p.
- Derrien, M., Lee, Y., Hur, J., 2017. Comparing the Spectroscopic and Molecular Characteristics of Different Dissolved Organic Matter Fractions Isolated by Hydrophobic and Anionic Exchange Resins Using Fluorescence Spectroscopy and FT-ICR-MS. *Water* 9, 555. doi: 10.3390/w9080555
- Deshayes, S., 2015. Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination. Université Paris-Est.
- Determann, S., Reuter, R., Wagner, P., Willkomm, R., 1994. Fluorescent matter in the early Atlantic-ocean. 1. Method of measurement and near-surface distribution. *Deep-Sea Res. Pt. I*, 41, 659–675.
- Determann, S., Lobbesab, J.M., Reutera, R., Rullkötterb, J., 1998. Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria. *Marine Chemistry* 62 (1-2), 137-156. doi: 10.1016/S0304-4203(98)00026-7
- Dignac, M.F., 1998. Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées.
- Dignac, M.F., Ginestet, P., Rybacki, D., Bruchet, A., Urbain, V., Scribe, P., 2000. Fate of wastewater organic pollution during activated sludge treatment: Nature of residual organic matter. *Water Research* 34, 4185-4194
- Dispan, J., 2003. Organic matter biodegradation along the aquatic continuum sewer system-waste water treatment plant-river. Ecole des Ponts ParisTech.
- Domínguez, L., Rodríguez, M., Prats, D., 2010. Effect of different extraction methods on bound EPS from MBR sludges. Part I: Influence of extraction methods over three-dimensional EEM fluorescence spectroscopy fingerprint. *Desalination* 261, 19-26. doi: 10.1016/j.desal.2010.05.054
- Edwin, G.A., Gopalsamy, P., Muthu, N., 2014. Characterization of domestic gray water from point source to determine the potential for urban residential reuse: a short review. *Appl Water Sci* 4, 39-49. doi: 10.1007/s13201-013-0128-8
- Ellis, T.G., 2004. *Chemistry of Wastewater*. EOLSS.
- Eriksson, E.A., Solvejg, K.P., Henze, M., Ledin, A., 2002. Characteristics of grey wastewater. *Urban Water* 4, 85-104.
- Esteves da Silva, J.C.G., Machado, A.A.S.C., Silva, M.A.B.A., 1998. "Acid–base properties of fulvic acids extracted from an untreated sewage sludge and from compost sludge." *Water Research* 32, 441–449.

Références bibliographiques

- Esparza-Soto, M., Núñez-Hernández, S., Fall, C., 2011. Spectrometric characterization of effluent organic matter of a sequencing batch reactor operated at three sludge retention times. *Water Research* 45, 6555–6563. doi: 10.1016/j.watres.2011.09.057
- Fellman, J.B., Hood, E., Edwards, R.T., D'Amore, D.V., 2009a. Changes in the concentration, biodegradability, and fluorescent properties of dissolved organic matter during stormflows in coastal temperate watersheds. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 114. doi: 10.1029/2008JG000790.
- Fellman, J.B., Hood, E., D'Amore, D.V., Edwards, R.T., White, D., 2009b. Seasonal changes in the chemical quality and biodegradability of dissolved organic matter exported from soils to streams in coastal temperature watersheds. *Biogeochemistry* 95, 277–293.
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography* 55, 2452–2462. doi: 10.4319/lo.2010.55.6.2452
- Findlay, S., 2003. Bacterial Response to Variation in Dissolved Organic Matter, In *Aquatic Ecology*, edited by Stuart E.G. Findlay and Robert L. Sinsabaugh, Academic Press, Burlington, 363-379, *Aquatic Ecosystems*. doi: 10.1016/B978-012256371-3/50016-0.
- Friedler, E., 2004. Quality of Individual Domestic Greywater Streams and its Implication for On-Site Treatment and Reuse Possibilities. *Environmental Technology* 25.
- Gabor, R.S., Baker, A., McKnight, D.M., Miller, M.P., 2014. Fluorescence indices and their interpretation, p.303–338. In P. Coble, J. Lead, A. Baker, D. Reynolds, and R. G. M. Spencer [eds.], *Aquatic organic matter fluorescence*. Cambridge Univ. Press.
- Galapate, R.P., Baes, A.U., Ito, K., Mukai T., Shoto, E., Okada, M., 1998. Detection of domestic wastes in Kurose River using synchronous spectroscopy. *Water Research* 32, 2232–2239.
- Gallert, C., Winter, J., 2004. Bacterial Metabolism in Wastewater Treatment Systems, in *Environmental Biotechnology: Concepts and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim. doi: 10.1002/3527604286.ch1
- Garrow, J.S., James, W.P.T., and Ralph, A., 1993. *Human nutrition and dietetics* (9ème édition). Edinburgh: Longman Group.
- Ghabara, Z., 2016. Caractérisation de la matière organique dissoute en station d'épuration par spectrofluorimétrie 3D. Mémoire de stage de master 2 systèmes aquatiques et gestion de l'eau. 37 p.
- Gilpin, B.J., Devane, M., 2003. Advanced indicators for the identification of fecal pollution sources. Auckland regional council. Technical Publication No. 338.
- Goldman, J.H., Rounds, S.A., Needoba, J.A., 2012. Applications of Fluorescence Spectroscopy for Predicting Percent Wastewater in an Urban Stream. *Environmental Science & Technology* 46, 4374–4381. doi: 10.1021/es2041114
- Graeber, D., Gelbrecht, J., Pusch, M.T., Anlanger, C., Von Schiller, D., 2012. Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams. *Science of The Total Environment* 438, 435–446. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.08.087
- Graeber, D., Boëchat, I.G., Encina-Montoya, F., Esse, C., Gelbrecht, J., Goyenola, G., Gücker, B., Heinz, M., Kronvang, B., Meerhoff, M., Nimptsch, J., Pusch, M.T., Silva, R.C.S, Schiller, D.V., Zwirnmaan, E., 2015. Global effects of agriculture on fluvial dissolved organic matter. *Scientific Reports* 6, 16328. doi: 10.1038/srep16328
- Gray, S.R., Ritchie, C.B, Tran, T., Bolto, B.A, 2007. The effect of NOM characteristics and type on microfiltration performance. *Water Research* 41, 3833-3841.

Références bibliographiques

- Gromaire, M.C, 1998. La pollution des eaux pluviales urbaines en réseau d'assainissement unitaire. Caractéristiques et origines. Ecole des Ponts ParisTech.
- Guéguen, C., Belin, C., Dominik, J., 2002. Organic colloid separation in contrasting aquatic environments with tangential flow filtration. *Water Res.* 36, 1677–1684.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M, 1999. Activated sludge model No. 3. *Water Science and Technology* 39, 183–193
- Guo, W., Xu, J., Wang, J., Wen, Y., Zhuo, J., Yan, Y., 2010. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. *Journal of Environmental Sciences* 22, 1728–1734. doi: 10.1016/S1001-0742(09)60312-0
- Gustafsson, O., Buessler, K.O., Gschwend, P.M., 1996. On the integrity of cross-flow filtration for collecting marine organic colloids. *Marine Chemistry* 55. doi: 10.1016/S0304-4203(96)00050-3
- Guyton, A.C., Hall, J., 2000. Textbook of medical physiology (12ème édition). Philadelphia, PA: WB Saunders.
- Haitzer, M., Höss, S., Traunspurger, W., Steinberg, C., 1998. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms—a review—. *Chemosphere* 37, 1335–1362.
- Hambly, A.C., Henderson, R.K., Storey, M.V., Baker, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2010. Fluorescence monitoring at a recycled water treatment plant and associated dual distribution system – Implications for cross-connection detection. *Water Research* 44 (18), 5323–5333. doi: 10.1016/j.watres.2010.06.003
- Haouech, L., 2012. Elaboration et validation d'un modèle de simulation dynamique d'un chenal d'oxydation : couplage du modèle ASM1 et du modèle piston avec dispersion. Institut national des sciences appliquées de Toulouse.
- Hatcher, P.G., Dria, K.J., Kim, S., Frazier, S.W., 2001. Modern analytical studies of humic substances. *Soil Sci.* 166, 770–794.
- Hayakawa, K., Okumura, R., Yamamoto, H., Fujiwara, M., 2005. Distribution of fluorescent whitening agents as an indicator of domestic wastewater. *Korean Limnology* 38, 62–66
- Hayakawa, K., Okumura, R., Yamamoto, H., Fujiwara, M., Yamaji, N., Takada H., Kanematsu, M., Shimizu, Y., 2007. Distribution and fluxes of fluorescent whitening agents discharged from domestic wastewater into small rivers with seasonal changes of flow rates. *Limnology* 8, 251. doi: 10.1007/s10201-007-0220-6
- Hayakawa, K., Sugiyama, Y., 2008. Spatial and seasonal variations in attenuation of solar ultraviolet radiation in Lake Biwa, Japan. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 90, 121-133. doi: 10.1016/j.jphotobiol.2007.11.008
- Hayashi, Y., Managaki, S., Takada, H., 2002. Fluorescent Whitening Agents in Tokyo Bay and Adjacent Rivers: Their Application as Anthropogenic Molecular Markers in Coastal Environments. *Environmental Science & Technology* 36, 3556–3563. doi: 10.1021/es011352o
- Hayes, M.H.B., Clapp, C.E., 2001. Humic Substances: Considerations of Compositions, Aspects of Structure, and Environmental Influences. *Soil Science*, 166, 723-737. doi: 10.1097/00010694-200111000-00002
- He, W., Hur, J., 2015. Conservative behavior of fluorescence EEM-PARAFAC components in resin fractionation processes and its applicability for characterizing dissolved organic matter. *Water Research* 83, 217–226. doi: 10.1016/j.watres.2015.06.044

Références bibliographiques

- Heaton, K., Radvan, J., Cripps, H., Mountford, R., Braddon, F., Hughes, A., 1992. Defecation frequency and timing, and stool form in the general population: A prospective study. *Gut* 33, 818–824.
- Hedges, J.I., 1988. Polymerization of humic substances in natural environments. Humic substances in their role in the environment. Wiley, Chichester, pp 45–58.
- Heinonen-Tanski, H., Sjöblom, A., Fabritius, H., Karinen, P., 2007. Pure human urine is a good fertiliser for cucumbers. *Bioresource Technology* 98, 214–217.
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research* 43, 863–881. doi: 10.1016/j.watres.2008.11.027
- Henze, M., Grady C.P.L. Jr., Gujer W., Marais G.v.R., Matsuo, T., 1987. Activated Sludge Model No. 1. IAWQ Scientific and Technical Report No. 1, London, UK.
- Henze, M., 1992. Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes. *Water Science and Technology* 25, 1–15
- Henze, M., Harremoës P., La Cour Jansen, J., Arvin, E., 1995. Wastewater treatment – Biological and Chemical Processes, 383 pp, edited by Springer-Verlag, Berlin.
- Her, N., Amy, G., McKnight, D., Sohn, J., Yoon, Y., 2003. Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. *Water Research* 37, 4295–4303. doi: 10.1016/S0043-1354(03)00317-8
- Hernes, P.J., Bergamaschi, B.A., Eckard, R.S., Spencer, R.G.M., 2009. Fluorescence-based proxies for lignin in freshwater dissolved organic matter. *J. Geophys. Lett.* 114.
- Hineno, T., Mizobuchi, M., Nishimatsu, O., Horiguchi, J., Kakimoto, Y., 1994. Day-night variation of urine volume in Parkinson's disease. *Psychiatry and Clinical Neurosciences* 48, 583–587.
- Hood, E., Fellman, J., Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Edwards, R., D'Amore, D., Scott, D., 2009. Glaciers as a source of ancient and labile organic matter to the marine environment. *Nature* 462, 1045–8.
- Huang, M., Li, Y., Gu, G., 2010. Chemical composition of organic matters in domestic wastewater. *Desalination* 262, 36–42. doi: 10.1016/j.desal.2010.05.037
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications* 23, 631–649. doi: 10.1002/rra.1005
- Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D.M., Brunsdon, C., Carliell-Marquet, C., Browning, S., 2008. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of The Total Environment* 391, 149–158. doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.10.054
- Huguet, 2007. Mise au point de procédés membranaires pour l'étude de la matière organique dissoute en milieux côtiers. Université de Bordeaux 1.
- Huguet, A., Balmann, H.R., Parlanti, E., 2009. Fluorescence spectroscopy applied to the optimisation of a desalting STEU by electrodialysis for the characterisation of marine organic matter. *Journal of Membrane Science* 326, 186–196. doi: 10.1016/j.memsci.2008.09.051
- Huguet, A., Vacher, L., Saubusse, S., Etcheber, H., Abril, G., Relexans, S., Ibalot, F., Parlanti, E., 2010. New insights into the size distribution of fluorescent dissolved organic matter in estuarine waters. *Org. Geochem.* 41, 595–610. doi: 10.1016/j.orggeochem.2010.02.006
- Hur, J., Williams, M.A., Schlautman, M.A., 2006. Evaluating spectroscopic and chromatographic techniques to resolve dissolved organic matter via end member mixing analysis. *Chemosphere* 63, 387–402. doi: 10.1016/j.chemosphere.2005.08.069.

Références bibliographiques

- Hur, J., Hwang, S.-J., Shin, J.-K., 2008. Using Synchronous Fluorescence Technique as a Water Quality Monitoring Tool for an Urban River. *Water, Air, and Soil Pollution* 191, 231–243. doi: 10.1007/s11270-008-9620-4
- Hur, J., Lee, T.-H., Lee, B.-M., 2011. Estimating the removal efficiency of refractory dissolved organic matter in wastewater treatment plants using a fluorescence technique. *Environmental Technology* 32, 1843–1850. doi: 10.1080/09593330.2011.565078
- Hur, J., Cho, J., 2012. Prediction of BOD, COD, and Total Nitrogen Concentrations in a Typical Urban River Using a Fluorescence Excitation-Emission Matrix with PARAFAC and UV Absorption Indices. *Sensors* 12, 972–986. doi: 10.3390/s120100972
- Hur, J., Shin, J., Kang, M., Cho, J., 2014. Tracking variations in fluorescent dissolved organic matter in an aerobic submerged membrane bioreactor using excitation–emission matrix spectra combined with parallel factor analysis. *Bioprocess Biosyst Eng* 37, 1487–1496
- INERIS, 2013. Fiche du 4,4'-bis[(4-anilino-6-morpholino-1,3,5-triazine-2-yl)amino]stilbène-2,2'-disulfonate de disodium.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushiga, K., Kim, Y.H., 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. *Water research* 35, 4019-4028.
- Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.-H., Choi, K., 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Research* 36, 859–870.
- Inamdar, S., Singh, S., Dutta, S., Levia, D., Mitchell, M., Scott, D., Bais, H., McHale, P., 2011. Fluorescence characteristics and sources of dissolved organic matter for stream water during storm events in a forested mid-Atlantic watershed. *Journal of Geophysical Research* 116. doi: 10.1029/2011JG001735
- Ishii, S.K.L., Boyer, T.H., 2012. Behavior of Reoccurring PARAFAC Components in Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural and Engineered Systems: A Critical Review. *Environmental Science & Technology* 46 (4), 2006–2017. doi: 10.1021/es2043504
- Jaffé, R., Cawley, K.M., Yamashita, Y., 2014. Applications of Excitation Emission Matrix Fluorescence with Parallel Factor Analysis (EEM-PARAFAC) in Assessing Environmental Dynamics of Natural Dissolved Organic Matter (DOM) in Aquatic Environments: A Review, in: Rosario-Ortiz, F. (Ed.), *Advances in the Physicochemical Characterization of Dissolved Organic Matter: Impact on Natural and Engineered Systems*. American Chemical Society, Washington, DC, pp. 27–73.
- Jaillet, C., Lézaud, F., Marzin, C., 2003. La biofiltration. Les principaux biofiltres brevets en France. Document interne. ISIM. Université Montpellier II
- Janhom, T., Wattanachira, S., Pavasant, P., 2009. Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis. *Journal of Environmental Management* 90, 1184–1190. doi:10.1016/j.jenvman.2008.05.008
- Janos, P., 2003. Separation methods in the chemistry of humic substances. *J. Chromatogr. A*, 983, 1–18.
- Jarusutthirak, C., Amy, G., 2007. Understanding soluble microbial products (SMP) as a component of effluent organic matter (EfOM). *Water Research* 41, 2787–2793. doi:10.1016/j.watres.2007.03.005
- Jenkins, S.H., 2013. *Advances in Water Pollution Research: Proceedings of the Fourth International Conference held in Prague 1969*. Elsevier.
- Jiang, F., Lee, F.S.C., Wang, X., Dai, D., 2008. The application of Excitation/Emission Matrix spectroscopy combined with multivariate analysis for the characterization and source identification of dissolved organic matter in seawater of Bohai Sea, China. *Marine Chemistry* 110, 465–479.

Références bibliographiques

- Jiang, T., Myngheer, S., De Pauw Spanjers, D.J.W, Nopens, I., Kennedy, M.D., Amy, G., Vanrolleghem, P.A., 2008. Modelling the production and degradation of soluble microbial products (SMP) in membrane bioreactors (MBR). *Water Research* 42, 4955-4964. doi: 10.1016/j.watres.2008.09.037.
- Jollymore, A., Johnson, M. S., and Hawthorne, I., 2012. Submersible UV-Vis spectroscopy for quantifying streamwater organic carbon dynamics: Implementation and challenges before and after forest harvest in a headwater stream. *Sensors* 12, 3798–3813, 2012
- Jouanneau, S., Recoules, L., Durand, M.J, Boukabache, A., Picot, V., Primault, Y., Lakel, A., Sengelin, M., Barillon, B., Thouand, G., 2010. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. *Water Research* 49, 62-82. doi :10.1016/j.watres.2013.10.066.
- Khamis, K., Sorensen, J.P.R., Bradley, C., Hannah, D.M., Lapworth, D.J., Stevens, R., 2015. In situ tryptophan-like fluorometers: assessing turbidity and temperature effects for freshwater applications. *Environ. Sci.: Processes Impacts* 17, 740–752. doi: 10.1039/C5EM00030K
- Kim, S., Kaplan, L.A., Benner, R., Hatcher, P.G., 2004. Hydrogen-deficient molecules in natural riverine water samples – evidence for the existence of black carbon in DOM. *Marine Chemistry* 92, 225–234.
- Kim, H.C, Dempsey, B.A., 2013. Membrane fouling due to alginate, SMP, EfOM, humic acid, and NOM. *Journal of Membrane Science* 428, 190-197., doi:10.1016/j.memsci.2012.11.004.
- Klapper, L., McKnight, D.M, Fulton, J.R, Blunt-Harris, E.L, Nevin, K.P, Lovley, D.R, Hatcher, P.G, 2002. Fulvic acid oxidation state detection using fluorescence spectroscopy. *Environnement Sciences technology* 36, 3170-3175.
- Knapik, H.G., Fernandes, C.V.S., de Azevedo, J.C.R., do Amaral Porto, M.F., 2014. Applicability of Fluorescence and Absorbance Spectroscopy to Estimate Organic Pollution in Rivers. *Environmental Engineering Science* 31, 653–663. doi: 10.1089/ees.2014.0064
- Koch, B.P., Dittmar, T., 2006. From mass to structure: an aromaticity index for high-resolution mass data of natural organic matter. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 20: 926–932. doi: 10.1002/rcm.2386
- Koprivnjak, F., Perdue, E.M, Pfromm, P.H., 2006. Coupling reverse osmosis with electrodialysis to isolate natural organic matter from fresh waters. *Water Research* 40, 3385-3392. doi: 10.1016/j.watres.2006.07.019.
- Korak, J.A., Dotson, A.D., Summers, R.S., Rosario-Ortiz, F.L., 2014. Critical analysis of commonly used fluorescence metrics to characterize dissolved organic matter. *Water Research* 49, 327–338. doi: 10.1016/j.watres.2013.11.025
- Korshin, G.V., Chi-Wang, L., Benjamin, M.M, 1997. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Res.* 31, 1787-1795
- Korshin, G.V. Kumke, M.U., Li, C-W., and Frimmel, F.H., 1999. Influence of chlorination on chromophores and fluorophores in humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1207–1212.
- Kothawala, D.N., Stedmon, C.A., Müller, R.A., Weyhenmeyer, G.A., Köhler, S.J., Tranvik, L.J., 2014. Controls of dissolved organic matter quality: evidence from a large-scale boreal lake survey. *Global Change Biology* 20, 1101–1114. doi: 10.1111/gcb.12488
- Kowalczyk, P., Durako, M.J., Young, H., Kahn, A.E., Cooper, W.J., Gonsior, M., 2009. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Interannual variability. *Marine Chemistry* 113, 182–196. doi: 10.1016/j.marchem.2009.01.015
- Kowalczyk, P., Cooper, W.J., Durako, M.J., Kahn, A.E., Gonsior, M., Young, H., 2010. Characterization of dissolved organic matter fluorescence in the South Atlantic Bight with use of PARAFAC model: Relationships between fluorescence and its components, absorption coefficients and

Références bibliographiques

- organic carbon concentrations. *Marine Chemistry* 118, 22–36. doi: 10.1016/j.marchem.2009.10.002
- Kramer, J.B., Canonica, S., Hoigné, J., Kaschig, J., 1996. Degradation of fluorescent whitening agents in sunlit natural waters. *Environmental Science & Technology* 30, 2227–2234.
- Kraus, T.E.C., Bergamaschi, B.A., Hernes, P.J., Spencer, R.G.M., Stepanauskas, R., Kendall, C., Losee, R.F., Fujii, R., 2008. Assessing the contribution of wetlands and subsided islands to dissolved organic matter and disinfection byproduct precursors in the Sacramento–San Joaquin River Delta: A geochemical approach. *Organic Geochemistry* 39, 1302–1318.
- Labanowski, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Limoges.
- Lakowicz, J.R., 2006. Principles of fluorescence spectroscopy. Springer, New York.
- Lapierre, J.-F., Del Giorgio, P.A., 2014. Partial coupling and differential regulation of biologically and photochemically labile dissolved organic carbon across boreal aquatic networks. *Biogeosciences* 11, 5969–5985. doi: 10.5194/bg-11-5969-2014
- Larsen, T.A., Udert, K.M., Lienert, J., 2013. Source separation and decentralization for wastewater treatment.
- Larsson, T., Wedborg, M., 2007. TurnerCorrection of inner-filter effect in fluorescence excitation-emission matrix spectrometry using Raman scatter. *Anal. Chim. Acta* 583, 357–363, doi: 10.1016/j.aca.2006.09.067
- Lapidou, C.S., Rittmann, B.E., 2002. A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass. *Water Research* 36, 2711–2720.
- Lavaud, A., 2010. Extraction et caractérisation de la matière organique soluble des horizons profonds d'un sol arable. Université de Poitier
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C.A., 2009. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Applied spectroscopy* 63 (8), 936–940. doi: 10.1366/000370209788964548
- Lee, E.-J., Yoo, G.-Y., Jeong, Y., Kim, K.-U., Park, J.-H., Oh, N.-H., 2015. Comparison of UV–VIS and FDOM sensors for in situ monitoring of stream DOC concentrations. *Biogeosciences* 12, 3109–3118. doi: 10.5194/bg-12-3109-2015
- Leenheer, J.A., 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* 15, 578–587.
- Leenheer, J.A., Croué, J.P., 2003. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 18A–26A.
- Legube, B., 1983. Contribution à l'étude de l'ozonation de composés aromatiques en solution aqueuse, thèse de Doctorat ES-Sciences physiques, Université de Poitiers.
- Li, W.H., Sheng, G.P., Liu, X.W., Yu, H.Q., 2008. Characterizing the extracellular and intracellular fluorescent products of activated sludge in a sequencing batch reactor. *Water Research* 42, 3173–3181. doi: 10.1016/j.watres.2008.03.010
- Li, X.Y., Yang, S.F., 2007. Influence of loosely bound extracellular polymeric substances (EPS) on the flocculation, sedimentation and dewaterability of activated sludge. *Water Research* 41, 1022–1030. doi: 10.1016/j.watres.2006.06.037
- Li, W.T., Chen, S.Y., Xu, Z.X., Li, Y., Shuang, C.D., Li, A.M., 2014. Characterization of Dissolved Organic Matter in Municipal Wastewater Using Fluorescence PARAFAC Analysis and Chromatography Multi-Excitation/Emission Scan: A Comparative Study. *Environmental Science & Technology* 48, 2603–2609. doi: 10.1021/es404624q

Références bibliographiques

- Liu, T., Chen, Z., Yu, W., You, S., 2011. Characterization of organic membrane foulants in a submerged membrane bioreactor with pre-ozonation using three-dimensional excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy. *Water Research* 45, 2111–2121. doi: 10.1016/j.watres.2010.12.023
- Louis, Y., Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., 2014. Implications of effluent organic matter and its hydrophilic fraction on zinc (II) complexation in rivers under strong urban pressure: Aromaticity as an inaccurate indicator of DOM–metal binding. *Sci. Total Environ.* 490, 830–837.
- Louvet, J.N., Homeky, B., Casellas, M., Pons, M.N., Dagot, C., 2013. Monitoring of slaughterhouse wastewater biodegradation in a SBR using fluorescence and UV–Visible absorbance. *Chemosphere* 91, 648–655. doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.011
- Lovley, D.R., Fraga, J.L., Coates, J.D., Blunt-Harris, E.L., 1999. Humics as an electron donor for anaerobic respiration. *Environmental Microbiology* 1, 89–98.
- Luciani, X., Redon, R., Mounier, S., 2013. How to correct inner filter effects altering 3D fluorescence spectra by using a mirrored cell. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 126, 91–99. doi: 10.1016/j.chemolab.2013.04.014
- Ludwig, W., Probst, J.L., Kempe, S., 1997. Predicting the oceanic input of organic carbon by continental erosion. *Global Biogeochemical Cycles* 10:23–41.
- Martin-Mousset, B., Croué, J.P., Lefebvre, E., Legube, B., 1997. Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface. *Water Res.* 31, 541–553
- Masilamani, V., Alsalhi, M.S., Vijmasi, T., Govindarajan, K., Rathan Rai, R., Atif, M., Prasad S., Aldwayyan, A.S., 2012. Fluorescence Spectra of Blood and Urine for Cervical Cancer Detection. *Journal of Biomedical Optics* 17. doi: 10.1117/1.jbo.17.9.098001
- Massicotte, P., Frenette, J.J., 2011. Spatial connectivity in a large river system: Resolving the sources and fate of dissolved organic matter. *Ecological Applications* 21, 2600–2617. doi: 10.1890/10-1475.1.
- 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.
- McCarthy, P.E., Rice, J.A., 1985. Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances. In: AIKEN et al. (Ed.) *Humic substances in soil, sediment and water: geochemistry, isolation and characterization*. p.527- 560. John Wiley & Sons, New York. 692p.
- MacCarthy, P., Malcolm, R.L., 1989. The nature of commercial humic acids, in: *Acs Symposium Series*. p. 219, 55–63.
- MacCarthy, P., 2001. The principles of humic substances: An introduction to the first principle. In: Ghabbour, E.A., Davies, G. (Eds.), *Humic substances. Structures, models and functions*. The Royal Society of Chemistry, Gateshead, UK, pp. 19-30.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46, 38–48.
- Miller, M.P., McKnight, D.M., Cory, R.M., Williams, M.W., Runkel, R.L., 2006. Hyporheic Exchange and Fulvic Acid Redox Reactions in an Alpine Stream/Wetland Ecosystem, Colorado Front Range. *Environmental Science & Technology* 40, 5943–5949. doi: 10.1021/es060635j
- Miller, M.P., McKnight, D.M., Chapra, S.C., Williams, M.W., 2009. A model of degradation and production of three pools of dissolved organic matter in an alpine lake. *Limnology and Oceanography* 54, 2213–2227. doi: 10.4319/lo.2009.54.6.2213.

Références bibliographiques

- Minor, C., Swenson, M.M, Mattson, B.M, Oyler, A.R, 2014. Structural characterization of dissolved organic matter: a review of current techniques for isolation and analysis. *Environmental science: processes & impacts* 9. doi: 10.1039/C4EM00062E
- Mobed, J.J., Hemmingsen, S.L., Autry, J.L., MCGown, L.B., 1996. Fluorescence characterization of IHSS humic substances: total luminescence spectra with absorbance correction. *Environ. Sci. Technol.* 30, 3061–3065.
- Moens, P.D.J., Helms, M.K., Jameson, D.M., 2004. Detection of Tryptophan to Tryptophan Energy Transfer in Proteins. *The Protein Journal* 23, 79–83. doi: 10.1023/B:JOPC.0000016261.97474.2e
- Mopper, K., Schult, C.A., 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. *Marine Chemistry* 41, 229–238.
- Morris, D.P., Zagarese, H., Williamson, C.E., Balseiro, E.G., Hargreaves, B.R., Modenutti, B., Moeller, R., Queimalinos, C., 1995. The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon, *Limnology and Oceanography* 40. doi: 10.4319/lo.1995.40.8.1381.
- Mostofa, K.M., Honda, Y., Sakugawa, H., 2005. Dynamics and optical nature of fluorescent dissolved organic matter in river waters in Hiroshima prefecture, Japan. *Geochemical Journal* 39, 257–271.
- Mostofa, K.M., Wu, F.C., Liu, C.Q., Fang, W.L., Yuan, J., Ying, W.L., Wen, L., Yi, M., 2010. Characterization of Nanming River (Southwestern China) impacted by sewerage pollution using excitation emission matrix and PARAFAC. *Limnology* 11, 217–231. doi: 10.1007/s10201-009-0306-4
- Mostofa, K.M.G., Liu, C., Yoshioka, T., Vione, D., Zhang, Y., Sakugawa, H., 2013. Fluorescent Dissolved Organic Matter in Natural Waters, in *Photobiogeochemistry of Organic Matter*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 429–559.
- Mounier, S., Patel, N., Quilici, L., Benaim, J.Y., Benamou, C., 1999. Three-dimensional fluorescence of the dissolved organ carbon in the Amazon River. *Water Research* 33, 1523-1533.
- Murphy, K.R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R.K., Baker, A., Stuetz, R., Khan, S.J., 2011. Organic Matter Fluorescence in Municipal Water Recycling Schemes: Toward a Unified PARAFAC Model. *Environmental Science & Technology* 45 (7), 2909–2916. doi: 10.1021/es103015e
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Analytical Methods* 5, 6557. doi: 10.1039/c3ay41160e
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R., 2014. OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods* 6, 658–661. doi: 10.1039/C3AY41935E
- Musikavong, C., Wattanachira, S., 2007. Reduction of dissolved organic matter in terms of DOC, UV-254, SUVA and THMFP in industrial estate wastewater treated by stabilization ponds. *Environmental Monitoring and Assessment* 134, 489–497. doi: 10.1007/s10661-007-9639-9
- Nataraja, M., Qin, Y., Seagren, E.A., 2006. Ultraviolet spectrophotometry as an index parameter for estimating the biochemical oxygen demand of domestic wastewater. *Environnement and Technology* 27, 789.
- Nebbioso, A., Piccolo, A., Spitteller, M., 2010. Limitations of electrospray ionization in the analysis of a heterogeneous mixture of naturally occurring hydrophilic and hydrophobic compounds. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 24: 3163–3170. doi:10.1002/rcm.4749
- Nebbioso, A., Piccolo, A., 2013. Molecular characterization of dissolved organic matter (DOM): a critical review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 405, 109–124. doi: 10.1007/s00216-012-6363-2

Références bibliographiques

- Nguyen, D.K., Bruchet, A., Arpino, P., 1994. High resolution capillary GC–MS analysis of low molecular weight organic compounds in municipal wastewater. *J. High Resol. Chromatogr.*, 17: 153–159. doi: 10.1002/jhrc.1240170306
- Nguyen, P.T., 2014. Study of the aquatic dissolved organic matter from the Seine River catchment (France) by optical spectroscopy combined to asymmetrical flow field-flow fractionation. Université de Bordeaux.
- Ni, B.J., Fang, F., Xie, W.-M., Sun, M., Sheng, G.P., Li, W.H., Yu, H.Q., 2009. Characterization of extracellular polymeric substances produced by mixed microorganisms in activated sludge with gel-permeating chromatography, excitation–emission matrix fluorescence spectroscopy measurement and kinetic modeling. *Water Research* 43, 1350–1358. doi: 10.1016/j.watres.2008.12.004
- Nilsson, L., 2013. Separation and characterization of food macromolecules using field-flow fractionation: A review. *Food Hydrocoll.* 30, 1. doi: 10.1016/j.foodhyd.2012.04.007
- Noguera, D., Araki, N., Rittmann, B., 1994. Soluble microbial products (SMP) in anaerobic chemostats. *Biotechnol. Bioeng.*, 44, 1040-104.
- Obernosterer, I., Benner, R., 2004. Competition between biological and photochemical processes in the mineralization of dissolved organic carbon. *Limnology and Oceanography* 1. doi: 10.4319/lo.2004.49.1.0117.
- O'Donnell, J. A., Aiken, G.R, Kane, E.S, Jones, J.B, 2010. Source water controls on the character and origin of dissolved organic matter in streams of the Yukon River basin, Alaska. *Journal of Geophysics Research* 115, G03025. doi: 10.1029/2009JG001153.
- Ou, H.S., Wei, C.H., Mo, C.H., Wu, H.Z., Ren, Y., Feng, C.H., 2014. Novel insights into anoxic/aerobic1/aerobic2 biological fluidized-bed system for coke wastewater treatment by fluorescence excitation–emission matrix spectra coupled with parallel factor analysis. *Chemosphere* 113, 158–164. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.102
- Park, M.H., Lee, T.H., Lee, B.M., Hur, J., Park, D.H., 2009. Spectroscopic and Chromatographic Characterization of Wastewater Organic Matter from a Biological Treatment Plant. *Sensors* 10, 254–265. doi: 10.3390/s100100254
- Parlanti, E., Belin, C., Texier, H., Ewald, M., Lamotte, M., 1997. Interpretation of the fluorescence signature of the marine and continental waters in the Gironde and Seine Estuaries. In: Drozd, J., Gonet, S.S., Senesi, N., Weber, J. (Eds.), *The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection*, pp. 603-609.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31 (12), 1765-1781. doi: 10.1016/S0146-6380(00)00124-8
- Parlanti, E., Morin, B., Vacher, L., 2002. Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. *Org. Geochem.* 33, 221–236.
- Parot, J., 2016. Développement méthodologique du fractionnement par couplage flux/force (AF4) et spectroscopie optique pour l'étude de la matière organique dissoute aquatique: application aux estuaires de Seine et de Gironde. Université de Bordeaux.
- Patel-Sorrentino, N., Mounier, S., Benaim, J.Y., 2002. Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water Research* 36.
- Peleato, N.M., Andrews, R.C., 2015. Contributions of spatial, temporal, and treatment impacts on natural organic matter character using fluorescence-based measures. *Water Science & Technology: Water Supply* 15, 589. doi: 10.2166/ws.2015.013

Références bibliographiques

- Pellerin, B. A., Saraceno, J. F., Shanley, J. B., Sebestyen, S. D., Aiken, G. R., Wollheim, W. M., and Bergamaschi, B. A., 2012. Taking the pulse of snowmelt: in situ sensors reveal seasonal, event and diurnal patterns of nitrate and dissolved organic matter variability in an upland forest stream, *Biogeochemistry*, 108, 183–198.
- Perdue, E.M., Ritchie, J.D., 2003. Dissolved organic matter in freshwaters, in: Drever, J.I. (Ed.), *Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, pp. 273–318.
- Pernet-Coudrier, B., 2008. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux: cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Université Paris-Est.
- Pernet-Coudrier, B., Varrault, G., Saad, M., Croué, J.P., Dignac, M.F., Mouchel, J.M., 2011b. Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. *Biogeochemistry* 106, 89–106.
- Persson, T., Wedborg, M., 2001. Multivariate evaluation of the fluorescence of aquatic organic matter. *Anal. Chim. Acta*, 434, 179–192.
- Peuravuori, J., Pihlaja, K., Valimäki, N., 1997. Isolation and characterization of natural organic matter from lake water: Two different adsorption chromatographic methods. *Environment International* 23, 453-464.
- Peuravuori, J., Koivikko, R., Pihlaja, K., 2002. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Res.* 36, 4552–4562.
- Peuravuori, J., Bursakova, P., Pihlaja, K., 2007. ESI-MS analyses of lake dissolved organic matter in light of supramolecular assembly. *Analytical and bioanalytical chemistry* 389, 1559-1568.
- Piccolo, A., 2001. The supramolecular structure of humic substances. *Soil Sci.* 166, 810–832. Pignatello, J.J., Xing, B., 1995. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1–11.
- Poiger, T., Field, J.A., Field, T.M., Giger, W., 1996. Occurrence of Fluorescent Whitening Agents in Sewage and River Water Determined by Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography. *Environmental Science and technology* 30, 2220-2226.
- Poiger, T., Field, J.A., Field, T.M., Siegrist, H., Giger, W., 1998. Behavior of fluorescent whitening agents during sewage treatment. *Water Research* 32, 1939-1947. doi: 10.1016/S0043-1354(97)00408-9.
- Pons, M.N., Bonté, S.L., Potier, O., 2004. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation. *Journal of Biotechnology* 113, 211–230. doi: 10.1016/j.jbiotec.2004.03.028
- Pons, M.N., Wu, J., Potier, O., 2005. Chemometric estimation of wastewater composition for the on-line control of treatment plants, in: 16th IFAC Triennial World Congress, Prague, Czech Republic.
- Putnam, D.F., 1971. *Composition and concentrative properties of human urine (CR-1802)*. Washington, DC: NASA.
- Quaranta, M.L., Mendes, M.D., MacKay, A.A., 2012. Similarities in effluent organic matter characteristics from Connecticut wastewater treatment plants. *Water Research* 46, 284–294. doi: 10.1016/j.watres.2011.10.010
- Raunkjær, K., Hvitved-Jacobsen, T., Nielsen, P.H., 1995. Transformation of organic matter in a gravity sewer. *Water Environment Research* 67, 181–188. doi: 10.2175/106143095X131330
- Raymond, P.A., Bauer, J.E, 2001. Riverine export of aged terrestrial organic matter to the North Atlantic Ocean. *Nature* 409, 497–500.

Références bibliographiques

- Reemtsma, T., 2001. The use of liquid chromatography-atmospheric pressure ionization-mass spectrometry in water analysis—Part I: Achievements. *TrAC Trends Anal. Chem.* 20, 500–517.
- Reynolds, D.M., Ahmad, S.R., 1997. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. *Water Research* 31, 2012–2018.
- Reynolds, D., 2002. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in wastewaters using fluorescence spectroscopy. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 77, 965–972. doi: 10.1002/jctb.664
- Reynolds, D., 2003. Shedding light on water quality: prospect for real-time control. *Water Science and Technology: Water Supply* 3, 247–253.
- Riffaldi, R., Sartori, F., Levi-Minzi, R., 1982. Humic substances in sewage sludge. *Environmental pollution B* 3, 139-146.
- Riopel, R., Caron, F., Siemann, S., 2014. Fluorescence Characterization of Natural Organic Matter at a Northern Ontario Wastewater Treatment Plant. *Water, Air, & Soil Pollution* 225. doi: 10.1007/s11270-014-2126-3
- Rocher, V., Laverman, A.M., Gasperi, J., Azimi, S., Guérin, S., Mottelet, S., Villières, T., Pauss, A., 2015. Nitrite accumulation during denitrification depends on the carbon quality and quantity in wastewater treatment with biofilters. *Environmental Science and Pollution Research* 22, 10179–10188. doi: 10.1007/s11356-015-4196-1
- Roelveld, P.J., Van Loosdrecht, M.C.M., 2002. Experience with guidelines for wastewater characterization in the Netherlands. *Water Sci Technol* 45, 77-87.
- Rose, C., Parker, A., Jefferson, B., Cartmell, E., 2015. The Characterization of Feces and Urine: A Review of the Literature to Inform Advanced Treatment Technology. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45, 1827–1879. doi:10.1080/10643389.2014.1000761
- Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M., Schrotter, J.-C., 2006. Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Research* 40, 710–720. doi:10.1016/j.watres.2005.11.028
- Rouessac, F., Rouessac, A., Cruché, D., 2004. *Analyse chimique - 6e éd.: Méthodes et techniques instrumentales modernes*
- Saadi, I., Borisover, M., Armon, R., Laor, Y., 2006. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere* 63, 530–539. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.07.075
- Saraceno, J.F., Pellerin, B.A., Downing, B.D., Boss, E., Bachand, P.A.M., Bergamaschi, B.A., 2009. High-frequency in situ optical measurements during a storm event: Assessing relationships between dissolved organic matter, sediment concentrations, and hydrologic processes. *Journal of Geophysic Research*, 114. doi: 10.1029/2009JG000989.
- Schimpf, M.E., Caldwell, K., Giddings, J.C., 2000. *Field-flow fractionation handbook*. John Wiley & Sons.
- Schnitzer, M., Khan, S.U., 1972. *Humic Substances in Environment*. Marcel Dekker, New York
- Schulman, S.G., 1985. Luminescence spectroscopy: An overview. In S.G. Schulman (Ed.), *Molecular Luminescence Spectroscopy – Methods and Applications; Part 1* (pp. 1–28). New York: John Wiley & Sons.
- Scott, D.T., McKnight, D.M., Blunt-Harris, E.L., Kolesar, S.E., D. R. Lovley, D.R, 1998. Quinone moieties act as electron acceptors in the reduction of humic substances by humics-reducing microorganisms. *Environmental Science & Technology* 32, 2984–2989.
- Servais, P., Anzil, A., Ventresque, C., 1989. Simple method for determination of biodegradable dissolved organic carbon in water. *Applied and Environmental Microbiology* 55, 2732–2734.

Références bibliographiques

- Sheng, G.P., Yu, H.-Q., 2006. Characterization of extracellular polymeric substances of aerobic and anaerobic sludge using three-dimensional excitation and emission matrix fluorescence spectroscopy. *Water Research* 40, 1233–1239. doi: 10.1016/j.watres.2006.01.023
- Sierra, M.M.D., Giovanela, M., Parlanti, E., Soriano-Sierra, E.J.J., 2005. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere* 58, 715–733. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.09.038
- Sinsabaugh, R.L., Findlay, S., 2003. Dissolved Organic Matter: Out of the Black Box into the Mainstream, In *Aquatic Ecology*, edited by Stuart E.G. Findlay and Robert L. Sinsabaugh, Academic Press, Burlington, 2003, 479-498, *Aquatic Ecosystems*. doi: 10.1016/B978-012256371-3/50021-4
- Simjouw, J.P., E. C. Minor, K. Mopper. 2005. Isolation and characterization of estuarine dissolved organic matter: comparison of ultrafiltration and C18 solid-phase extraction techniques. *Mar. Chem.* 96:219–235.
- Soares Pereira-Derome, C., 2016. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur. Université Paris-Est.
- Spaak, G., 2014. Investigating the potential of dissolved organic matter (DOM) induced denitrification in Dutch groundwater.
- Spencer, R.G.M., Bolton, L., Baker, A., 2007b. Freeze/thaw and pH effects of freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations. *Water Res.*, 41, 2941–2950
- Spencer, R.G.M., Pellerin, B.A., Bergamaschi, B.A., Downing, B.D., Kraus, T.E.C., Smart, D.R., Dahlgren, R.A., Hernes, P.J., 2007. Diurnal variability in riverine dissolved organic matter composition determined by in-situ optical measurement in the San Joaquin River (California, U.S.A.), *Hydrological Processes*, 21, 3181–3189. doi: 10.1002/hyp.6887.
- Spérandio, M., Urbain, V., Ginestet, Audic, J.M., Paul, E., 2001. Application of COD fractionation by a new combined technique: comparison of various wastewaters and sources of variability. *Water Science and Technology*, 43(1), 181-190.
- Spitz, A., Leenheer, J., 1991. Dissolved organic carbon in rivers. In "Biogeochemistry of Major World Rivers" (E. T. Degens, S. Kempe, and J. E. Richey, Eds.), pp. 213–232, Wiley, Chichester, UK.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239–254. doi: 10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnology and Oceanography* 50, 1415–1426.
- Stedmon, C.A., Markager, S., Tranvik, L., Kronberg, L., Slatis, T., Martinsen, W., 2007. Photochemical production of ammonium and transformation of dissolved organic matter in the Baltic Sea. *Mar Chem* 104, 227-240.
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods* 6, 572–579.
- Stedmon, C., Cory, R.M., 2014. Biological origins and fate of fluorescent dissolved organic matter. in P Coble, J Lead, A Baker, D Reynolds & RGM Spencer (eds), *Aquatic organic matter fluorescence*. Cambridge University Press, pp. 278-300. Cambridge Environmental Chemistry Series
- Stoll, J.M., Poiger, T.F., Lotter, A.F., Sturm, M., Giger, W., 1997. Fluorescent Whitening Agents as Molecular Markers for Domestic Wastewater in Recent Sediments of Greifensee, Switzerland. *Molecular Markers in environmental Geochemistry* 671, Chapitre 15, 231-241.

Références bibliographiques

- Stricker, A.E., 2000. Application de la modélisation à l'étude du traitement de l'azote par boues activées en aération prolongée : comparaison des performances en temps sec et en temps de pluie. Université de Strasbourg I.
- Stuermer, D.H., Harvey, G.R., 1977. The isolation of humic substances and alcohol-soluble organic matter from seawater. *Deep-Sea Res.* 24, 303–309.
- Swietlik, J., Sikorska, E., 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.
- Swift, R.S., 1999. Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion. *Soil Sci.* 164, 790–802.
- Takahashi, M., Kawamura, K., 2007. Simple Measurement of 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-biphenyl in River Water by Fluorescence Analysis and Its Application as an Indicator of Domestic Wastewater Contamination. *Water, Air, and Soil Pollution* 180, 39–49. doi: 10.1007/s11270-006-9248-1
- Thomas O., Theraulaz F., Vaillant S., Pouet, M.F., 2007. Urban wastewater. In Thomas O., editor and Burgess C., editor. , *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry.* Amsterdam: Elsevier Science, Vol. 27, pp. 189–216
- Thurman, E.M., 1984. Origin and amount of humic substances in an alpine-subalpine watershed: Artic and alpine Research.
- Thurman, E.M., 1985. Humic substances in groundwater, in: Aiken, G.R., McKnight, D.M., Wershaw, R.L., MacCarthy, P. (Eds.), *John Wiley and Sons*, pp. 87–103.
- Tsai, B. N., Chang, C. H., Lee, D.J., 2008. Fractionation of soluble microbial products (SMP) and soluble extracellular polymeric substances (EPS) from wastewater sludge. *Environmental Technology* 29, 1127–1138. doi: 10.1080/09593330802217740
- Tusseau-Vuillemin, M.-H., Gourlay, C., Lorgeoux, C., Mouchel, J.-M., Buzier, R., Gilbin, R., Seidel, J.-L., Elbaz-Poulichet, F., 2007a. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Sci. Total Environ.* 375, 244–256.
- Twardowski, M.S., Boss, E., Sullivan, J.M., Donaghay, P.L., 2004. Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Mar. Chem.*, 89, 69–88.
- Vacher, L., 2004. Étude par fluorescence des propriétés de la matière organique dissoute dans les systèmes estuariens: cas des estuaires de la Gironde et de la Seine. Bordeaux 1.
- Valeur, B., 2002. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications.* Wiley-VCH, Weinheim.
- Varrault, G., 2011. Les contaminants dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine. Université Paris-Est.
- Ventura-Cruz, S., Esparza-Soto, M., 2014. Characterization of organic matter in the effluent from a nitrifying reactor using fluorescence spectroscopy. *Revista Mexicana de Ingenieria Quimica* 13, 279-289.
- Vidon, P., Wagner, L.E., Soyeux, E., 2008. Changes in the character of DOC in streams during storms in two Midwestern watersheds with contrasting land uses, *Biogeochemistry*, 88, 257–270, doi: 10.1007/s10533-008-9207-6.
- Vodacek, A., Blough, N.V., DeGrandpre, M.D., Peltzer, E.T., Nelson, R.K., 1997. Seasonal variation of CDOM and DOC in the Middle Atlantic Bight: terrestrial inputs and photooxidation. *Limnol. Oceanogr.* 42, 674–686.
- Volk, T., Rummel, J.D., 1987. Mass balances for a biological life support system simulation model. *Advances in Space Research*, 7(4), 141–148.

Références bibliographiques

- Wang, Z.P., Zhang, T., 2010. Characterization of soluble microbial products (SMP) under stressful conditions. *Water Research* 44, 5499–5509. doi: 10.1016/j.watres.2010.06.067
- Walker, S.A., Amon, R.M.W., Stedmon, C., Duan, S., Louchouart, P., 2009. The use of PARAFAC modeling to trace terrestrial dissolved organic matter and fingerprint water masses in coastal Canadian Arctic surface waters. *Journal of Geophysical Research* 114. doi: 10.1029/2009JG000990
- Watras, C.J., Hanson, P.C., Stacy, T.L., Morrison, K.M., Mather, J., Hu, Y.H., Milewski, P., 2011. A temperature compensation method for CDOM fluorescence sensors in freshwater: CDOM temperature compensation. *Limnology and Oceanography: Methods* 9, 296–301. doi: 10.4319/lom.2011.9.296
- Weber, J.H., 1988. Binding and Transport of Metals by Humic Materials. Frimmel F.H., Christman R.F. Eds, *Humic Substances and their Role in the Environment*, Dahlem Workshop Reports, John Wiley & Sons, New York, 165-178.
- Wehry, E.L., 1973. Effects of molecular structure and molecular environment on fluorescence. In Guilbault GG, ed. *Practical Fluorescence: Theory, Methods, and Techniques*. New York, Marcel Dekker, 79–136
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology* 37 (20), 4702–4708. doi: 10.1021/es030360x
- Weiss, M., Simon, M., 1999. Consumption of labile dissolved organic matter by limnetic bacterioplankton: The relative significance of amino acids and carbohydrates. *Aquatic Microbial Ecology* 17:1–12.
- Wetzel, R.G., 1983b. Attached algal-substrata interactions: fact or myth, and when and how? In Wetzel, R. G. (ed.), *Periphyton of Freshwater Ecosystems*. Dr W. Junk Publishers, The Hague: 207–216.
- Williams, C.J., Yamashita, Y., Wilson, H.F., Jaffé, R., Xenopoulos, M.A., 2010. Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnology and Oceanography* 55, 1159–1171. doi: 10.4319/lo.2010.55.3.1159
- Williams, C.J., Frost, P.C., Xenopoulos, M.A., 2013. Beyond best management practices: pelagic biogeochemical dynamics in urban stormwater ponds. *Ecological Applications* 23, 1384–1395.
- Williams, C.J., Frost, P.C., Morales-Williams, A.M., Larson, J.H., Richardson, W.B., Chiandet, A.S., Xenopoulos, M.A., 2016. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems. *Global Change Biology* 22, 613–626. doi: 10.1111/gcb.13094
- Wilson, H.F., Xenopoulos, M.A., 2008. Ecosystem and Seasonal Control of Stream Dissolved Organic Carbon Along a Gradient of Land Use. *Ecosystems* 11. doi: 10.1007/s10021-008-9142-3
- Wingender, J., Neu, T.R., Flemming, H.C., 1999. *Microbial Extracellular Polymeric Substances*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Wong, J.C.Y., Williams, D.D., 2010. Sources and seasonal patterns of dissolved organic matter (DOM) in the hyporheic zone. *Hydrobiologia* 647, 99–111. doi: 10.1007/s10750-009-9950-2
- WTW©, Determination of biochemical oxygen demand (BOD). Notice d'emplois, 61 p.
- Wu, Q., Li, W.T., Yu, W.H., Li, Y., Li, A.M., 2016. Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile wastewater by ozonation-biological aerated filter. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 59, 359–364. doi: 10.1016/j.jtice.2015.08.015
- Wünsch, U.J., Murphy, K.R., Stedmon, C.A., 2015. Fluorescence Quantum Yields of Natural Organic Matter and Organic Compounds: Implications for the Fluorescence-based Interpretation of Organic Matter Composition. *Frontiers in Marine Science* 2, 98. doi: 10.3389/fmars.2015.00098

Références bibliographiques

- Xie, W.M., Ni, B.J., Zeng, R.J., Sheng, G.P., Yu, H.Q., Song, J., Le, D.Z., Bi, X.J., Liu, C.Q., Yang, M., 2010. Formation of soluble microbial products by activated sludge under anoxic conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology* 87, 373–382. doi: 10.1007/s00253-010-2563-x
- Xie, W.M., Ni, B.J., Seviour, T., Sheng, G.P., Yu, H.Q., 2012. Characterization of autotrophic and heterotrophic soluble microbial product (SMP) fractions from activated sludge. *Water Research* 46, 6210–6217. doi:10.1016/j.watres.2012.02.046
- Xue, S., Zhao, Q., Ma, X., Li, F., Wang, J., Wei, L., 2011. Comparison of dissolved organic matter fractions in a secondary effluent and a natural water. *Environmental Monitoring and Assessment* 180, 371–383. doi: 10.1007/s10661-010-1793-9
- Yamashita, Y., Tanoue, E., 2003. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Marine Chemistry* 82, 255–271. doi: 10.1016/S0304-4203(03)00073-2
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Male, N., Tanoue, E., 2008. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography* 53, 1900.
- Yamashita, Y., Scinto, L.J., Maie, N., Jaffé, R., 2010. Dissolved Organic Matter Characteristics Across a Subtropical Wetland's Landscape: Application of Optical Properties in the Assessment of Environmental Dynamics. *Ecosystems* 13, 1006–1019. doi: 10.1007/s10021-010-9370-1
- Yamashita, Y., Panton, A., Mahaffey, C., Jaffé, R., 2011. Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation–emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Ocean Dynamics* 61, 569–579. doi: 10.1007/s10236-010-0365-4
- Yang, L., Shin, H.S., Hur, J., 2014. Estimating the Concentration and Biodegradability of Organic Matter in 22 Wastewater Treatment Plants Using Fluorescence Excitation Emission Matrices and Parallel Factor Analysis. *Sensors* 14, 1771–1786. doi: 10.3390/s140101771
- Yang, L., Han, D.H., Lee, B.M., Hur, J., 2015. Characterizing treated wastewaters of different industries using clustered fluorescence EEM–PARAFAC and FT-IR spectroscopy: Implications for downstream impact and source identification. *Chemosphere* 127, 222–228. doi:10.1016/j.chemosphere.2015.02.028
- Yang, S., Guo, W., Chen, Y., Peng, S., Du, J., Zheng, H., Feng, X., Ren, N., 2016. Simultaneous in-situ sludge reduction and nutrient removal in an A2MO-M system: Performances, mechanisms, and modeling with an extended ASM2d model. *Water Research* 88, 524-537. doi: 10.1016/j.watres.2015.09.046.
- Ye, F., Ye, Y., Li, Y., 2011. Effect of C/N ratio on extracellular polymeric substances (EPS) and physicochemical properties of activated sludge flocs. *Journal of Hazardous Materials* 188, 37–43. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.043
- Yu, H., Song, Y., Tu, X., Du, E., Liu, R., Peng, J., 2013. Assessing removal efficiency of dissolved organic matter in wastewater treatment using fluorescence excitation emission matrices with parallel factor analysis and second derivative synchronous fluorescence. *Bioresource Technology* 144, 595–601. doi: 10.1016/j.biortech.2013.07.025
- Yu, H., Song, Y., Liu, R., Pan, H., Xiang, L., Qian, F., 2014. Identifying changes in dissolved organic matter content and characteristics by fluorescence spectroscopy coupled with self-organizing map and classification and regression tree analysis during wastewater treatment. *Chemosphere* 113, 79–86. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.04.020
- Yu, H., Qu, F., Sun, L., Liang, H., Han, Z., Chang, H., Shao, S., Li, G., 2015. Relationship between soluble microbial products (SMP) and effluent organic matter (EfOM): Characterized by fluorescence excitation emission matrix coupled with parallel factor analysis. *Chemosphere* 121, 101–109. doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.11.037

Références bibliographiques

- Zedek, S., 2016. Dynamique de polluants émergents (parabènes, triclosan et triclocarban) dans le continuum eaux grises-milieu récepteur. Université Paris Est.
- Zhang, W., Peng, S., Xiao, P., He, J., Yang, P., Xu, S., Wang, D., 2015. Understanding the evolution of stratified extracellular polymeric substances in full-scale activated sludges in relation to dewaterability. *RSC Adv.* 5, 1282–1294. doi: 10.1039/C4RA13379J
- Zhou, Y., Jeppesen, E., Zhang, Y., Shi, K., Liu, X., Zhu, G., 2016. Dissolved organic matter fluorescence at wavelength 275/342 nm as a key indicator for detection of point-source contamination in a large Chinese drinking water lake. *Chemosphere* 144, 503-509. doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.09.027.
- Zhu, J., 2016. Construction d'outils opérationnels sur le fractionnement de la matière organique biodégradable des effluents. Rapport mocopée 2016. 86 p.
- Zsolnay, Á., 2003. Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187–209. doi: 10.1016/S0016-7061(02)00361-0
- Zvarik, M., Martinicky, D., Hunakova, L., Lajdova, I., Sikurova, L., 2013. Fluorescence characteristics of humanurine from normal individuals and ovarian cancer patients. *Neoplasma* 60, 533-537. doi: 10.4149/neo_2013_069.

Références bibliographiques

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Paramètres globaux mesurés dans les eaux brutes des STEU du SIAAP

Variables	Statistiques	STEU Seine Morée n=2	STEU Marne Aval n=3	STEU Seine Amont n=6	STEU Seine Centre n=62	STEU Seine Aval n=8	STEU Seine Grésillons n=2
Ammonium (mgN.L ⁻¹)	Moyenne				31.73	37.31	47.25
	Ecart type	X	X	X	± 5.04	± 4.09	± 12.09
	Minimum				19.10	32.20	38.70
	Maximum				39.80	44.40	55.80
Nitrate (mgN.L ⁻¹)	Moyenne				0.05	0.06	0.03
	Ecart type	X	X	X	± 0.10	± 0.11	± 0.01
	Minimum				0.02	0.02	0.02
	Maximum				0.65	0.33	0.03
Nitrite (mgN.L ⁻¹)	Moyenne				LQ* < 0.4 mgN.L ⁻¹		
	Ecart type	X	X	X			
	Minimum						
	Maximum						
MES (mg.L ⁻¹)	Moyenne				266.43	49.84	374.50
	Ecart type	X	X	X	± 90.89	± 6.52	225.57
	Minimum				141.00	41.30	215
	Maximum				757.00	60.20	534
COT (mgC.L ⁻¹)	Moyenne	73.50	63.66	74.60	107.78	97.25	128.50
	Ecart type	± 51.60	± 25.15	± 59.55	± 47.89	± 27.68	± 157.68
	Minimum	37	33	11	29	59	17
	Maximum	110	110	130	225	140	240
COD (mgC.L ⁻¹)	Moyenne	33.5	35.00	24.74	31.37	34.62	54
	Ecart type	± 24.74	± 18.26	± 16.88	± 9.87	± 9.98	± 49.50
	Minimum	16	20	8.7	16	20	19
	Maximum	51	61	45	52	47	89
DCO _{total} (mgO ₂ .L ⁻¹)	Moyenne				486.90	445.37	886.50
	Ecart type	X	X	X	± 137.71	± 143.70	± 608.82
	Minimum				254	292	456
	Maximum				1107	742	1317
DCO _{soluble} (mgO ₂ .L ⁻¹)	Moyenne	117	112	87	108.71	123.62	181
	Ecart type	± 31.11	± 56.16	± 45.08	± 33.76	± 38.58	± 67.88
	Minimum	95	60	39	49	72	133
	Maximum	139	190	149	191	180	229
DBO _{total} (mgO ₂ .L ⁻¹)	Moyenne				189.76	211.50	311
	Ecart type	X	X	X	± 62.13	± 187.81	± 173.95
	Minimum				94	2	188
	Maximum				470	669	434
DBO _{soluble} (mgO ₂ .L ⁻¹)	Moyenne	41.5	45	36	47.50	35.62	87
	Ecart type	± 12.02	± 31.88	± 27.68	± 14.60	± 9.44	± 48.08
	Minimum	33	20	5	19	19	53
	Maximum	50	90	70	79	51	121
Conductivité (µS.cm ⁻¹)	Moyenne	128	136.4	124	961.39	108.24	122
	Ecart type	± 13.70	± 4.60	± 25.89	± 53.86	± 10.97	± 7.56
	Minimum	119	129.9	86	833	95.60	116.70
	Maximum	138	140	158	1074	126.30	127.40
pH	Moyenne				7.75	7.79	7.83
	Ecart type	X	X	X	± 0.09	± 0.09	± 0.20
	Minimum				7.65	7.65	7.65
	Maximum				7.90	7.90	8.05
Absorbance 254 nm	Moyenne	0.33	0.35	0.24	0.32	0.36	0.49
	Ecart type	± 0.10	± 0.12	± 0.10	± 0.07	± 0.10	± 0.17
	Minimum	0.26	0.25	0.13	0.21	0.28	0.37
	Maximum	0.40	0.55	0.38	0.52	0.65	0.61

*limite de quantification

Annexe 2 : Matrices de coefficients de détermination calculés en Marne (Alfortville), Seine (Choisy), Oise (Conflans-Sainte-Honorine) pour différentes situations hydrologiques

Annexes

Tableau A2.1 : Matrice de coefficients de déterminations calculés en Marne à Alfortville sur l'ensemble du suivi (n= 35)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	
C1	1.000	0.865	0.770	0.905	0.020	0.649	0.254	0.042	0.071	0.000	0.104	0.359	0.738	0.710	0.504	0.626	0.576	0.527	0.268	0.522	0.506	
C2		1.000	0.959	0.974	0.018	0.908	0.280	0.078	0.072	0.016	0.371	0.170	0.579	0.774	0.237	0.660	0.532	0.544	0.226	0.346	0.598	
C3			1.000	0.897	0.025	0.906	0.340	0.122	0.055	0.009	0.414	0.091	0.406	0.695	0.155	0.548	0.412	0.464	0.217	0.260	0.557	
C4				1.000	0.013	0.847	0.303	0.048	0.085	0.013	0.322	0.293	0.666	0.807	0.329	0.651	0.611	0.595	0.220	0.392	0.572	
C5					1.000	0.014	0.219	0.430	0.471	0.042	0.000	0.007	0.002	0.086	0.001	0.027	0.095	0.116	0.016	0.095	0.072	
C6						1.000	0.252	0.112	0.053	0.038	0.544	0.073	0.426	0.681	0.048	0.570	0.412	0.485	0.132	0.196	0.531	
C7							1.000	0.338	0.081	0.001	0.102	0.066	0.024	0.089	0.053	0.001	0.012	0.013	0.028	0.001	0.021	
C8								1.000	0.598	0.001	0.033	0.048	0.004	0.010	0.037	0.014	0.163	0.111	0.001	0.099	0.019	
C9									1.000	0.005	0.044	0.104	0.160	0.371	0.115	0.297	0.556	0.597	0.096	0.345	0.331	
C10										1.000	0.115	0.011	0.004	0.001	0.036	0.013	0.005	0.004	0.314	0.010	0.004	
C1/C4											1.000	0.000	0.071	0.311	0.019	0.217	0.157	0.242	0.026	0.002	0.250	
C2/C4												1.000	0.596	0.310	0.604	0.218	0.441	0.346	0.079	0.318	0.093	
C3/C4													1.000	0.664	0.523	0.746	0.715	0.622	0.207	0.549	0.415	
C4/C5														1.000	0.314	0.751	0.818	0.862	0.278	0.536	0.711	
C4/C6															1.000	0.270	0.422	0.281	0.240	0.453	0.154	
C4/C7																1.000	0.721	0.732	0.234	0.524	0.647	
C4/C8																	1.000	0.912	0.193	0.639	0.621	
C4/C9																		1.000	0.188	0.519	0.610	
C4/C10																			1.000	0.248	0.249	
C1/COD																				1.000	0.726	
C2/COD																						1.000
C3/COD																						
C4/COD																						
C5/COD																						
C6/COD																						
C7/COD																						
C8/COD																						
C9/COD																						
C10/COD																						
HIX																						
BIX																						
Conductivité																						
COD																						
Abs254																						
SUVA																						
Aromaticité																						
Débits																						
Ruissellement																						
Base																						
Lac																						

Annexes

Tableau A2.2 : Matrice de coefficients de déterminations calculés en Marne à Alfortville (n= 35).

r ²	C3/COD	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	ruissellement	base	lac
C1	0.152	0.641	0.336	0.205	0.098	0.194	0.367	0.050	0.306	0.575	0.049	0.423	0.838	0.318	0.318	0.600	0.651	0.430	0.004
C2	0.238	0.660	0.376	0.375	0.100	0.138	0.374	0.021	0.255	0.507	0.029	0.485	0.836	0.260	0.260	0.464	0.551	0.283	0.005
C3	0.271	0.572	0.358	0.379	0.061	0.081	0.335	0.030	0.255	0.478	0.007	0.498	0.728	0.168	0.168	0.341	0.446	0.176	0.012
C4	0.203	0.693	0.367	0.326	0.079	0.179	0.381	0.022	0.248	0.557	0.065	0.455	0.873	0.304	0.304	0.548	0.615	0.348	0.000
C5	0.158	0.058	0.193	0.094	0.009	0.064	0.137	0.000	0.060	0.058	0.039	0.210	0.056	0.049	0.049	0.024	0.004	0.092	0.008
C6	0.230	0.543	0.362	0.489	0.098	0.078	0.313	0.006	0.158	0.366	0.019	0.481	0.658	0.144	0.144	0.311	0.400	0.148	0.000
C7	0.002	0.049	0.029	0.004	0.132	0.017	0.000	0.081	0.035	0.276	0.083	0.322	0.304	0.001	0.001	0.037	0.067	0.000	0.070
C8	0.051	0.028	0.000	0.008	0.003	0.330	0.165	0.041	0.000	0.001	0.056	0.331	0.076	0.089	0.089	0.034	0.003	0.170	0.030
C9	0.319	0.341	0.214	0.245	0.011	0.513	0.713	0.000	0.165	0.219	0.059	0.024	0.017	0.175	0.175	0.274	0.200	0.422	0.051
C10	0.000	0.003	0.015	0.024	0.040	0.005	0.000	0.845	0.370	0.132	0.067	0.013	0.005	0.003	0.003	0.024	0.017	0.032	0.001
C1/C4	0.168	0.221	0.142	0.383	0.014	0.015	0.122	0.028	0.021	0.088	0.014	0.163	0.193	0.024	0.024	0.079	0.114	0.013	0.025
C2/C4	0.002	0.284	0.108	0.005	0.006	0.269	0.168	0.030	0.080	0.326	0.288	0.053	0.271	0.209	0.209	0.447	0.366	0.389	0.055
C3/C4	0.069	0.609	0.322	0.170	0.241	0.373	0.419	0.011	0.211	0.387	0.121	0.226	0.613	0.379	0.379	0.676	0.634	0.593	0.000
C4/C5	0.361	0.816	0.571	0.469	0.069	0.306	0.633	0.021	0.360	0.650	0.023	0.203	0.586	0.347	0.347	0.618	0.619	0.494	0.000
C4/C6	0.019	0.306	0.134	0.001	0.029	0.320	0.241	0.075	0.249	0.401	0.077	0.071	0.376	0.302	0.302	0.505	0.445	0.524	0.007
C4/C7	0.261	0.702	0.380	0.408	0.353	0.351	0.555	0.001	0.252	0.311	0.011	0.185	0.504	0.349	0.349	0.574	0.586	0.512	0.033
C4/C8	0.291	0.782	0.339	0.354	0.079	0.578	0.718	0.001	0.250	0.507	0.013	0.076	0.447	0.444	0.444	0.700	0.616	0.707	0.003
C4/C9	0.317	0.729	0.443	0.423	0.092	0.497	0.797	0.002	0.256	0.490	0.007	0.104	0.361	0.271	0.271	0.645	0.598	0.577	0.000
C4/C10	0.139	0.259	0.184	0.090	0.016	0.048	0.195	0.393	0.932	0.361	0.038	0.048	0.207	0.167	0.167	0.387	0.377	0.339	0.003
C1/COD	0.508	0.799	0.110	0.394	0.003	0.162	0.346	0.005	0.313	0.431	0.000	0.000	0.305	0.607	0.607	0.542	0.448	0.643	0.021
C2/COD	0.799	0.933	0.173	0.806	0.005	0.084	0.389	0.000	0.307	0.411	0.003	0.013	0.396	0.528	0.528	0.433	0.412	0.422	0.017
C3/COD	1.000	0.628	0.038	0.791	0.061	0.001	0.187	0.005	0.202	0.224	0.064	0.044	0.085	0.337	0.337	0.145	0.129	0.173	0.023
C4/COD		1.000	0.211	0.661	0.008	0.164	0.439	0.000	0.310	0.523	0.012	0.035	0.515	0.589	0.590	0.596	0.551	0.554	0.002
C5/COD			1.000	0.091	0.192	0.272	0.511	0.104	0.283	0.431	0.003	0.322	0.243	0.024	0.024	0.280	0.315	0.203	0.009
C6/COD				1.000	0.001	0.006	0.215	0.021	0.129	0.178	0.013	0.000	0.160	0.288	0.288	0.181	0.176	0.156	0.001
C7/COD					1.000	0.258	0.154	0.001	0.007	0.006	0.000	0.274	0.091	0.000	0.000	0.065	0.095	0.055	0.100
C8/COD						1.000	0.699	0.000	0.065	0.178	0.001	0.091	0.140	0.098	0.098	0.323	0.282	0.420	0.083
C9/COD							1.000	0.013	0.272	0.406	0.019	0.121	0.219	0.129	0.129	0.457	0.436	0.496	0.070
C10/COD								1.000	0.464	0.243	0.114	0.061	0.039	0.001	0.001	0.070	0.078	0.041	0.001
HIX									1.000	0.476	0.016	0.046	0.207	0.175	0.175	0.420	0.402	0.378	0.003
BIX										1.000	0.066	0.152	0.426	0.221	0.222	0.548	0.510	0.477	0.001
Conductivité											1.000	0.051	0.116	0.040	0.040	0.154	0.155	0.034	0.299
COD												1.000	0.437	0.010	0.010	0.112	0.198	0.017	0.001
Abs254													1.000	0.431	0.431	0.449	0.510	0.283	0.000
SUVA														1.000	1.000	0.337	0.275	0.397	0.008
Aromaticité															1.000	0.338	0.275	0.397	0.008
débits																1.000	0.929	0.834	0.012
Ruissellement																	1.000	0.639	0.000
Base																		1.000	0.001
Lac																			1.000

Annexes

Tableau A2.3 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Marne à Alfortville en période de bas débits (n= 11)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	C3/COD
C1	1.000	0.386	0.281	0.687	0.216	0.024	0.029	0.649	0.712	0.008	0.671	0.049	0.479	0.000	0.216	0.098	0.152	0.122	0.045	0.260	0.089	0.316
C2		1.000	0.741	0.883	0.241	0.427	0.053	0.580	0.639	0.218	0.005	0.321	0.306	0.003	0.001	0.501	0.010	0.001	0.112	0.030	0.002	0.335
C3			1.000	0.603	0.209	0.091	0.003	0.304	0.330	0.102	0.004	0.329	0.019	0.001	0.078	0.173	0.005	0.043	0.039	0.048	0.008	0.144
C4				1.000	0.239	0.305	0.012	0.774	0.845	0.080	0.130	0.063	0.530	0.007	0.017	0.409	0.070	0.039	0.018	0.006	0.029	0.438
C5					1.000	0.029	0.011	0.071	0.130	0.040	0.077	0.049	0.072	0.674	0.031	0.057	0.057	0.020	0.031	0.010	0.107	0.281
C6						1.000	0.083	0.396	0.362	0.125	0.089	0.251	0.338	0.018	0.552	0.250	0.153	0.128	0.095	0.175	0.004	0.318
C7							1.000	0.009	0.004	0.437	0.151	0.147	0.064	0.017	0.130	0.674	0.110	0.001	0.537	0.003	0.546	0.087
C8								1.000	0.922	0.008	0.199	0.002	0.606	0.070	0.001	0.139	0.474	0.298	0.016	0.017	0.109	0.519
C9									1.000	0.002	0.215	0.003	0.664	0.028	0.000	0.269	0.305	0.321	0.001	0.061	0.026	0.383
C10										1.000	0.194	0.367	0.016	0.010	0.059	0.536	0.403	0.213	0.799	0.068	0.218	0.003
C1/C4											1.000	0.424	0.194	0.010	0.405	0.015	0.148	0.140	0.249	0.577	0.126	0.087
C2/C4												1.000	0.038	0.003	0.153	0.206	0.114	0.148	0.351	0.423	0.092	0.001
C3/C4													1.000	0.010	0.024	0.321	0.233	0.278	0.000	0.101	0.025	0.402
C4/C5														1.000	0.006	0.009	0.201	0.064	0.056	0.014	0.053	0.030
C4/C6															1.000	0.027	0.047	0.087	0.084	0.222	0.034	0.005
C4/C7																1.000	0.042	0.000	0.458	0.001	0.192	0.026
C4/C8																	1.000	0.665	0.231	0.042	0.143	0.176
C4/C9																		1.000	0.114	0.197	0.001	0.023
C4/C10																			1.000	0.037	0.380	0.069
C1/COD																				1.000	0.080	0.083
C2/COD																					1.000	0.604
C3/COD																						1.000
C4/COD																						
C5/COD																						
C6/COD																						
C7/COD																						
C8/COD																						
C9/COD																						
C10/COD																						
HIX																						
BIX																						
Conductivité																						
COD																						
Abs254																						
SUVA																						
Aromaticité																						
débits																						
ruissellement																						
écoulement																						
de base																						
Lac																						

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.4 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Marne à Alfortville en période de bas débits (n= 11) suite

r ²	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base	Lac
C1	0.040	0.023	0.216	0.193	0.012	0.000	0.053	0.078	0.001	0.007	0.437	0.221	0.239	0.239	0.024	0.034	0.190	0.005
C2	0.114	0.070	0.020	0.802	0.046	0.070	0.087	0.123	0.194	0.311	0.697	0.456	0.332	0.333	0.077	0.000	0.127	0.136
C3	0.155	0.054	0.188	0.379	0.153	0.168	0.028	0.044	0.027	0.453	0.543	0.190	0.446	0.446	0.310	0.063	0.213	0.414
C4	0.093	0.085	0.064	0.660	0.005	0.026	0.011	0.013	0.122	0.147	0.719	0.513	0.310	0.310	0.050	0.003	0.169	0.041
C5	0.211	0.322	0.156	0.218	0.287	0.170	0.006	0.027	0.155	0.101	0.324	0.239	0.154	0.155	0.160	0.032	0.095	0.225
C6	0.091	0.114	0.204	0.520	0.001	0.007	0.054	0.102	0.129	0.004	0.355	0.281	0.102	0.102	0.176	0.424	0.096	0.004
C7	0.319	0.022	0.377	0.280	0.068	0.189	0.508	0.548	0.667	0.157	0.047	0.056	0.280	0.279	0.006	0.016	0.012	0.000
C8	0.124	0.246	0.020	0.384	0.032	0.002	0.066	0.056	0.000	0.003	0.669	0.415	0.286	0.286	0.041	0.090	0.006	0.022
C9	0.035	0.101	0.005	0.466	0.055	0.012	0.012	0.011	0.042	0.005	0.567	0.434	0.172	0.172	0.006	0.022	0.036	0.009
C10	0.025	0.020	0.081	0.333	0.087	0.009	0.954	0.915	0.589	0.670	0.008	0.010	0.005	0.005	0.162	0.076	0.134	0.132
C1/C4	0.002	0.001	0.275	0.007	0.056	0.019	0.242	0.340	0.076	0.071	0.060	0.007	0.057	0.057	0.000	0.055	0.085	0.111
C2/C4	0.039	0.001	0.041	0.323	0.167	0.112	0.305	0.480	0.152	0.402	0.097	0.035	0.075	0.075	0.064	0.006	0.001	0.306
C2/C5	0.033	0.694	0.079	0.030	0.125	0.030	0.011	0.007	0.020	0.012	0.002	0.000	0.003	0.003	0.032	0.036	0.006	0.018
C3/C4	0.003	0.043	0.014	0.398	0.094	0.034	0.000	0.001	0.164	0.013	0.285	0.445	0.020	0.020	0.068	0.053	0.012	0.119
C4/C5	0.074	0.740	0.050	0.001	0.271	0.095	0.006	0.025	0.079	0.012	0.006	0.007	0.003	0.003	0.074	0.026	0.007	0.119
C4/C6	0.000	0.008	0.676	0.056	0.030	0.023	0.065	0.113	0.064	0.043	0.001	0.005	0.030	0.030	0.413	0.585	0.427	0.057
C4/C7	0.046	0.000	0.072	0.759	0.003	0.026	0.443	0.478	0.736	0.358	0.105	0.345	0.004	0.003	0.071	0.036	0.135	0.031
C4/C8	0.037	0.328	0.008	0.000	0.274	0.046	0.486	0.464	0.237	0.506	0.112	0.053	0.034	0.034	0.528	0.418	0.190	0.378
C4/C9	0.038	0.035	0.150	0.001	0.554	0.391	0.217	0.223	0.029	0.379	0.008	0.032	0.031	0.031	0.438	0.240	0.162	0.424
C4/C10	0.105	0.011	0.178	0.199	0.004	0.007	0.837	0.810	0.324	0.487	0.006	0.008	0.002	0.001	0.043	0.038	0.051	0.014
C1/COD	0.382	0.028	0.000	0.054	0.466	0.481	0.037	0.120	0.004	0.048	0.091	0.037	0.106	0.106	0.000	0.153	0.099	0.246
C2/COD	0.762	0.054	0.413	0.002	0.244	0.467	0.363	0.298	0.201	0.129	0.337	0.088	0.382	0.382	0.041	0.119	0.043	0.001
C3/COD	0.651	0.083	0.151	0.308	0.157	0.335	0.062	0.030	0.002	0.007	0.799	0.497	0.462	0.462	0.032	0.164	0.003	0.004
C4/COD	1.000	0.059	0.335	0.061	0.538	0.784	0.106	0.039	0.066	0.001	0.570	0.157	0.613	0.613	0.003	0.134	0.031	0.104
C5/COD		1.000	0.003	0.019	0.026	0.018	0.047	0.057	0.152	0.015	0.121	0.016	0.148	0.148	0.111	0.135	0.026	0.054
C6/COD			1.000	0.005	0.328	0.413	0.150	0.145	0.123	0.024	0.189	0.023	0.330	0.330	0.250	0.174	0.186	0.151
C7/COD				1.000	0.040	0.035	0.185	0.273	0.492	0.257	0.500	0.620	0.096	0.096	0.021	0.010	0.034	0.088
C8/COD					1.000	0.852	0.038	0.088	0.009	0.224	0.172	0.029	0.308	0.308	0.206	0.017	0.021	0.493
C9/COD						1.000	0.001	0.004	0.017	0.071	0.319	0.053	0.514	0.514	0.067	0.004	0.004	0.293
C10/COD							1.000	0.931	0.553	0.595	0.015	0.003	0.010	0.010	0.145	0.100	0.108	0.088
HIX								1.000	0.589	0.573	0.001	0.004	0.006	0.006	0.119	0.051	0.061	0.123
BIX									1.000	0.314	0.008	0.246	0.080	0.080	0.112	0.049	0.085	0.099
Conductivité										1.000	0.047	0.011	0.068	0.068	0.587	0.314	0.322	0.511
COD											1.000	0.506	0.641	0.641	0.003	0.053	0.014	0.079
Abs254												1.000	0.028	0.029	0.008	0.019	0.020	0.060
SUVA													1.000	1.000	0.009	0.020	0.014	0.071
Aromaticité														1.000	0.009	0.020	0.014	0.071
Débits															1.000	0.766	0.667	0.578
Ruissellement																1.000	0.768	0.136
Base																	1.000	0.100
Lac																		1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.5: Matrice de coefficients de détermination calculés en Marne à Alfortville en période de hauts débits (n= 24)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	C3/COD	
C1	1.000	0.845	0.718	0.903	0.414	0.632	0.602	0.276	0.046	0.115	0.331	0.405	0.648	0.620	0.397	0.480	0.408	0.331	0.083	0.280	0.334	0.023	
C2		1.000	0.950	0.968	0.364	0.927	0.638	0.404	0.039	0.147	0.675	0.185	0.453	0.716	0.116	0.525	0.342	0.360	0.067	0.130	0.461	0.097	
C3			1.000	0.864	0.390	0.951	0.684	0.533	0.062	0.121	0.730	0.075	0.268	0.606	0.033	0.397	0.203	0.271	0.065	0.058	0.421	0.132	
C4				1.000	0.318	0.847	0.630	0.284	0.017	0.161	0.589	0.325	0.581	0.775	0.222	0.545	0.469	0.440	0.064	0.189	0.437	0.066	
C5					1.000	0.266	0.427	0.600	0.546	0.002	0.056	0.018	0.076	0.015	0.070	0.058	0.001	0.010	0.033	0.003	0.022	0.006	
C6						1.000	0.541	0.377	0.014	0.193	0.841	0.075	0.286	0.677	0.010	0.495	0.285	0.376	0.028	0.056	0.475	0.159	
C7							1.000	0.486	0.152	0.057	0.289	0.075	0.114	0.324	0.098	0.039	0.083	0.073	0.057	0.037	0.174	0.046	
C8								1.000	0.577	0.002	0.208	0.028	0.003	0.053	0.000	0.032	0.050	0.019	0.106	0.015	0.059	0.019	
C9									1.000	0.066	0.016	0.061	0.021	0.066	0.002	0.028	0.262	0.370	0.033	0.036	0.018	0.029	
C10										1.000	0.122	0.067	0.102	0.173	0.000	0.110	0.194	0.204	0.437	0.076	0.130	0.053	
C1/C4											1.000	0.037	0.194	0.661	0.005	0.474	0.287	0.475	0.047	0.023	0.481	0.238	
C2/C4												1.000	0.806	0.370	0.762	0.331	0.644	0.431	0.021	0.318	0.061	0.028	
C3/C4													1.000	0.594	0.616	0.694	0.713	0.530	0.052	0.396	0.238	0.000	
C4/C5														1.000	0.165	0.625	0.694	0.769	0.063	0.242	0.513	0.129	
C4/C6															1.000	0.134	0.298	0.116	0.099	0.295	0.012	0.080	
C4/C7																1.000	0.547	0.592	0.045	0.234	0.397	0.049	
C4/C8																	1.000	0.840	0.008	0.407	0.349	0.051	
C4/C9																		1.000	0.009	0.234	0.360	0.091	
C4/C10																			1.000	0.026	0.048	0.010	
C1/COD																				1.000	0.551	0.306	
C2/COD																					1.000	0.734	
C3/COD																						1.000	
C4/COD																							
C5/COD																							
C6/COD																							
C7/COD																							
C8/COD																							
C9/COD																							
C10/COD																							
HIX																							
BIX																							
Conductivité																							
COD																							
Abs254																							
SUVA																							
Aromaticité																							
Débits																							
Ruissellement																							
Base																							
Lac																							

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.6 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Marne à Alfortville en période de hauts débits (n= 24) suite

r ²	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base	Lac
C1	0.532	0.199	0.091	0.012	0.031	0.106	0.007	0.077	0.728	0.370	0.508	0.866	0.206	0.206	0.474	0.547	0.199	0.216
C2	0.560	0.276	0.263	0.010	0.003	0.129	0.005	0.068	0.656	0.273	0.576	0.810	0.130	0.130	0.290	0.392	0.061	0.180
C3	0.446	0.271	0.295	0.002	0.006	0.099	0.012	0.074	0.547	0.150	0.595	0.674	0.049	0.049	0.165	0.277	0.007	0.124
C4	0.614	0.279	0.209	0.009	0.028	0.167	0.002	0.063	0.731	0.356	0.537	0.853	0.177	0.177	0.397	0.480	0.131	0.237
C5	0.036	0.001	0.000	0.014	0.047	0.065	0.075	0.013	0.115	0.077	0.413	0.436	0.025	0.025	0.054	0.140	0.000	0.015
C6	0.495	0.295	0.396	0.010	0.000	0.160	0.000	0.034	0.491	0.143	0.534	0.601	0.050	0.050	0.161	0.258	0.009	0.139
C7	0.234	0.121	0.071	0.096	0.025	0.009	0.033	0.079	0.562	0.061	0.440	0.580	0.038	0.038	0.117	0.186	0.007	0.094
C8	0.026	0.050	0.029	0.000	0.305	0.076	0.146	0.096	0.135	0.030	0.430	0.297	0.003	0.003	0.001	0.052	0.072	0.007
C9	0.035	0.053	0.056	0.000	0.338	0.590	0.167	0.016	0.000	0.008	0.102	0.099	0.001	0.001	0.033	0.001	0.097	0.176
C10	0.165	0.025	0.158	0.000	0.079	0.151	0.705	0.467	0.024	0.010	0.047	0.083	0.025	0.025	0.000	0.001	0.001	0.001
C1/C4	0.447	0.357	0.517	0.010	0.001	0.295	0.000	0.060	0.372	0.086	0.337	0.303	0.010	0.010	0.113	0.168	0.005	0.184
C2/C4	0.309	0.117	0.002	0.051	0.448	0.256	0.008	0.008	0.391	0.438	0.093	0.297	0.174	0.174	0.535	0.427	0.517	0.209
C3/C4	0.524	0.188	0.035	0.127	0.304	0.268	0.003	0.029	0.528	0.554	0.216	0.539	0.284	0.284	0.611	0.549	0.477	0.244
C4/C5	0.697	0.462	0.322	0.009	0.099	0.429	0.003	0.082	0.719	0.315	0.286	0.520	0.141	0.141	0.422	0.425	0.183	0.453
C4/C6	0.157	0.040	0.077	0.019	0.198	0.043	0.025	0.072	0.358	0.482	0.070	0.338	0.249	0.249	0.506	0.404	0.509	0.158
C4/C7	0.534	0.233	0.233	0.257	0.134	0.288	0.004	0.027	0.327	0.428	0.233	0.393	0.148	0.148	0.408	0.420	0.221	0.218
C4/C8	0.629	0.184	0.176	0.014	0.413	0.538	0.055	0.010	0.481	0.312	0.074	0.317	0.252	0.252	0.550	0.419	0.478	0.447
C4/C9	0.553	0.349	0.273	0.029	0.307	0.746	0.049	0.016	0.416	0.205	0.107	0.206	0.069	0.069	0.461	0.392	0.294	0.505
C4/C10	0.055	0.048	0.003	0.000	0.032	0.000	0.533	0.929	0.193	0.195	0.030	0.078	0.028	0.028	0.193	0.183	0.107	0.168
C1/COD	0.674	0.036	0.253	0.095	0.003	0.028	0.105	0.021	0.276	0.142	0.032	0.164	0.511	0.511	0.345	0.217	0.416	0.232
C2/COD	0.884	0.004	0.836	0.098	0.036	0.072	0.060	0.056	0.360	0.088	0.005	0.273	0.332	0.332	0.190	0.166	0.103	0.260
C3/COD	0.448	0.046	0.863	0.357	0.239	0.003	0.096	0.023	0.059	0.014	0.077	0.009	0.114	0.114	0.003	0.001	0.000	0.099
C4/COD	1.000	0.032	0.587	0.041	0.005	0.162	0.054	0.055	0.556	0.242	0.035	0.434	0.418	0.418	0.404	0.345	0.275	0.367
C5/COD		1.000	0.001	0.218	0.200	0.461	0.060	0.078	0.273	0.128	0.515	0.156	0.046	0.046	0.111	0.160	0.007	0.170
C6/COD			1.000	0.120	0.079	0.069	0.116	0.009	0.120	0.000	0.002	0.062	0.106	0.106	0.028	0.027	0.003	0.140
C7/COD				1.000	0.285	0.081	0.028	0.009	0.011	0.137	0.216	0.018	0.030	0.030	0.016	0.041	0.001	0.020
C8/COD					1.000	0.495	0.027	0.040	0.032	0.107	0.055	0.022	0.006	0.006	0.150	0.094	0.205	0.053
C9/COD						1.000	0.045	0.002	0.179	0.056	0.110	0.043	0.001	0.001	0.223	0.178	0.150	0.285
C10/COD							1.000	0.609	0.040	0.087	0.085	0.019	0.021	0.021	0.034	0.052	0.002	0.039
HIX								1.000	0.230	0.148	0.028	0.064	0.015	0.015	0.190	0.173	0.092	0.264
BIX									1.000	0.336	0.315	0.590	0.143	0.143	0.552	0.494	0.351	0.467
Conductivité										1.000	0.158	0.407	0.229	0.229	0.625	0.653	0.379	0.192
COD											1.000	0.475	0.016	0.016	0.113	0.230	0.001	0.019
Abs254												1.000	0.364	0.364	0.324	0.395	0.116	0.146
SUVA													1.000	1.000	0.162	0.102	0.194	0.110
Aromaticité														1.000	0.162	0.102	0.194	0.110
Débits															1.000	0.891	0.748	0.512
Ruissellement																1.000	0.440	0.310
Base																	1.000	0.456
Lac																		1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.7 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Seine à Choisy sur l'ensemble du suivi (n= 35)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	C3/COD					
C1	1.000	0.923	0.922	0.947	0.070	0.802	0.940	0.431	0.005	0.034	0.486	0.651	0.796	0.788	0.524	0.220	0.631	0.635	0.109	0.439	0.491	0.182					
C2		1.000	0.989	0.990	0.043	0.932	0.858	0.582	0.011	0.037	0.702	0.539	0.749	0.870	0.367	0.126	0.525	0.602	0.121	0.341	0.578	0.235					
C3			1.000	0.973	0.040	0.946	0.844	0.581	0.009	0.037	0.702	0.517	0.703	0.854	0.325	0.117	0.513	0.607	0.128	0.356	0.596	0.271					
C4				1.000	0.048	0.896	0.905	0.548	0.011	0.038	0.672	0.617	0.799	0.875	0.445	0.164	0.568	0.627	0.110	0.352	0.544	0.205					
C5					1.000	0.025	0.045	0.058	0.365	0.015	0.004	0.073	0.058	0.006	0.090	0.011	0.005	0.012	0.009	0.008	0.000	0.011					
C6						1.000	0.672	0.505	0.001	0.078	0.780	0.446	0.657	0.831	0.165	0.049	0.511	0.616	0.092	0.360	0.683	0.353					
C7							1.000	0.447	0.008	0.004	0.460	0.672	0.763	0.774	0.671	0.349	0.553	0.596	0.156	0.347	0.387	0.119					
C8								1.000	0.308	0.003	0.445	0.158	0.243	0.378	0.178	0.050	0.019	0.084	0.073	0.036	0.221	0.079					
C9									1.000	0.005	0.001	0.000	0.001	0.034	0.046	0.000	0.155	0.229	0.027	0.046	0.022	0.039					
C10										1.000	0.024	0.084	0.062	0.017	0.000	0.003	0.064	0.024	0.242	0.024	0.022	0.005					
C1/C4											1.000	0.345	0.507	0.763	0.090	0.030	0.349	0.518	0.099	0.159	0.561	0.301					
C2/C4												1.000	0.878	0.554	0.639	0.408	0.674	0.590	0.002	0.328	0.247	0.052					
C3/C4													1.000	0.751	0.565	0.310	0.766	0.702	0.034	0.390	0.415	0.107					
C4/C5														1.000	0.319	0.157	0.634	0.816	0.165	0.334	0.574	0.244					
C4/C6															1.000	0.558	0.331	0.240	0.033	0.118	0.039	0.009					
C4/C7																1.000	0.179	0.181	0.093	0.104	0.024	0.000					
C4/C8																	1.000	0.840	0.042	0.520	0.434	0.181					
C4/C9																		1.000	0.125	0.462	0.520	0.263					
C4/C10																			1.000	0.052	0.127	0.096					
C1/COD																				1.000	0.735	0.658					
C2/COD																						1.000	0.844				
C3/COD																							1.000				
C4/COD																								1.000			
C5/COD																									1.000		
C6/COD																										1.000	
C7/COD																											1.000
C8/COD																											1.000
C9/COD																											1.000
C10/COD																											1.000
HIX																											1.000
BIX																											1.000
Conductivité																											1.000
COD																											1.000
Abs254																											1.000
SUVA																											1.000
Aromaticité																											1.000
débits																											1.000
Ruissellement																											1.000
Base																											1.000
Lac																											1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.8 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Seine à Choisy sur l'ensemble du suivi (n= 35) suite

r ²	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base	Lac
C1	0.687	0.216	0.181	0.773	0.105	0.297	0.059	0.383	0.801	0.106	0.814	0.921	0.483	0.483	0.738	0.674	0.595	0.147
C2	0.732	0.264	0.269	0.660	0.049	0.286	0.068	0.380	0.808	0.174	0.830	0.944	0.496	0.496	0.732	0.765	0.473	0.207
C3	0.737	0.265	0.304	0.656	0.042	0.288	0.068	0.391	0.791	0.128	0.813	0.921	0.492	0.492	0.690	0.717	0.452	0.213
C4	0.730	0.256	0.229	0.713	0.065	0.288	0.062	0.377	0.818	0.185	0.843	0.965	0.513	0.513	0.768	0.770	0.531	0.176
C5	0.006	0.398	0.011	0.010	0.001	0.071	0.000	0.011	0.007	0.067	0.079	0.052	0.003	0.003	0.007	0.016	0.000	0.084
C6	0.781	0.260	0.461	0.540	0.039	0.310	0.031	0.294	0.747	0.116	0.688	0.786	0.452	0.452	0.623	0.692	0.363	0.313
C7	0.597	0.237	0.093	0.835	0.084	0.264	0.105	0.472	0.767	0.128	0.804	0.932	0.490	0.490	0.751	0.647	0.653	0.085
C8	0.263	0.095	0.071	0.230	0.107	0.003	0.093	0.189	0.264	0.242	0.541	0.606	0.277	0.277	0.261	0.401	0.058	0.009
C9	0.014	0.194	0.074	0.008	0.302	0.473	0.000	0.039	0.053	0.295	0.036	0.038	0.008	0.008	0.009	0.002	0.096	0.368
C10	0.044	0.004	0.042	0.002	0.043	0.012	0.680	0.253	0.021	0.022	0.032	0.018	0.008	0.008	0.023	0.050	0.001	0.022
C1/C4	0.630	0.348	0.415	0.389	0.008	0.262	0.050	0.280	0.623	0.133	0.500	0.608	0.416	0.416	0.492	0.564	0.270	0.317
C2/C4	0.504	0.115	0.063	0.697	0.199	0.248	0.000	0.125	0.590	0.123	0.535	0.622	0.406	0.406	0.561	0.413	0.599	0.093
C3/C4	0.662	0.193	0.147	0.741	0.208	0.359	0.018	0.229	0.793	0.167	0.666	0.764	0.454	0.454	0.725	0.618	0.651	0.228
C4/C5	0.730	0.492	0.299	0.685	0.109	0.505	0.078	0.472	0.918	0.099	0.698	0.815	0.472	0.472	0.765	0.725	0.596	0.362
C4/C6	0.175	0.072	0.035	0.557	0.127	0.087	0.053	0.195	0.378	0.174	0.510	0.562	0.240	0.240	0.456	0.317	0.506	0.001
C4/C7	0.099	0.055	0.013	0.489	0.056	0.075	0.039	0.190	0.224	0.021	0.175	0.212	0.144	0.144	0.221	0.103	0.370	0.016
C4/C8	0.627	0.219	0.236	0.642	0.449	0.563	0.002	0.220	0.746	0.020	0.400	0.480	0.337	0.337	0.636	0.453	0.731	0.339
C4/C9	0.681	0.399	0.331	0.672	0.287	0.702	0.023	0.380	0.823	0.005	0.445	0.532	0.368	0.368	0.674	0.514	0.725	0.466
C4/C10	0.093	0.085	0.058	0.164	0.000	0.090	0.410	0.779	0.153	0.003	0.078	0.114	0.079	0.079	0.195	0.164	0.180	0.045
C1/COD	0.748	0.015	0.534	0.628	0.012	0.110	0.004	0.155	0.437	0.000	0.086	0.303	0.674	0.674	0.351	0.238	0.430	0.179
C2/COD	0.925	0.099	0.833	0.550	0.001	0.157	0.005	0.260	0.573	0.029	0.193	0.456	0.729	0.729	0.451	0.451	0.329	0.338
C3/COD	0.649	0.017	0.897	0.290	0.058	0.037	0.001	0.140	0.243	0.002	0.013	0.152	0.579	0.579	0.154	0.152	0.119	0.220
C4/COD	1.000	0.141	0.652	0.745	0.015	0.231	0.005	0.280	0.736	0.069	0.356	0.646	0.787	0.787	0.630	0.580	0.514	0.307
C5/COD		1.000	0.047	0.171	0.139	0.561	0.064	0.255	0.484	0.000	0.285	0.235	0.045	0.045	0.263	0.231	0.244	0.338
C6/COD			1.000	0.213	0.011	0.107	0.005	0.093	0.273	0.001	0.029	0.141	0.419	0.419	0.162	0.190	0.094	0.374
C7/COD				1.000	0.060	0.248	0.048	0.437	0.754	0.056	0.458	0.721	0.696	0.696	0.697	0.511	0.761	0.148
C8/COD					1.000	0.580	0.000	0.018	0.165	0.014	0.135	0.038	0.024	0.024	0.126	0.051	0.248	0.180
C9/COD						1.000	0.039	0.251	0.532	0.038	0.295	0.210	0.027	0.027	0.338	0.242	0.416	0.627
C10/COD							1.000	0.560	0.058	0.001	0.102	0.079	0.001	0.001	0.047	0.037	0.047	0.010
HIX								1.000	0.447	0.002	0.309	0.387	0.216	0.216	0.416	0.329	0.416	0.117
BIX									1.000	0.074	0.639	0.767	0.489	0.489	0.777	0.667	0.709	0.410
Conductivité										1.000	0.172	0.229	0.142	0.142	0.171	0.241	0.041	0.053
COD											1.000	0.850	0.193	0.193	0.588	0.611	0.378	0.104
Abs254												1.000	0.551	0.551	0.733	0.725	0.513	0.100
SUVA													1.000	1.000	0.451	0.391	0.390	0.061
Aromaticité														1.000	0.451	0.391	0.390	0.061
débits															1.000	0.909	0.800	0.176
Ruissellement																1.000	0.517	0.157
Base																	1.000	0.185
Lac																		1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.9 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Seine à Choisy sur la période des bas débits (n= 11)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	C3/COD	
C1	1.000	0.436	0.268	0.809	0.682	0.076	0.277	0.074	0.599	0.071	0.522	0.456	0.275	0.681	0.223	0.126	0.047	0.256	0.062	0.095	0.005	0.002	
C2		1.000	0.837	0.718	0.258	0.723	0.032	0.146	0.403	0.000	0.006	0.007	0.004	0.216	0.027	0.000	0.001	0.143	0.006	0.261	0.177	0.214	
C3			1.000	0.512	0.057	0.715	0.028	0.173	0.245	0.031	0.000	0.000	0.115	0.046	0.062	0.000	0.028	0.067	0.006	0.211	0.169	0.266	
C4				1.000	0.512	0.226	0.367	0.206	0.767	0.050	0.122	0.361	0.171	0.483	0.132	0.200	0.000	0.397	0.008	0.144	0.014	0.020	
C5					1.000	0.041	0.107	0.020	0.300	0.004	0.382	0.298	0.380	0.963	0.144	0.041	0.308	0.113	0.000	0.038	0.012	0.023	
C6						1.000	0.070	0.013	0.048	0.042	0.025	0.144	0.222	0.030	0.415	0.157	0.001	0.000	0.041	0.344	0.422	0.489	
C7							1.000	0.262	0.547	0.144	0.031	0.774	0.385	0.116	0.684	0.951	0.074	0.536	0.011	0.000	0.062	0.052	
C8								1.000	0.502	0.017	0.015	0.088	0.010	0.022	0.081	0.245	0.758	0.562	0.006	0.005	0.001	0.005	
C9									1.000	0.040	0.075	0.479	0.299	0.319	0.273	0.429	0.118	0.844	0.008	0.114	0.007	0.007	
C10										1.000	0.053	0.186	0.010	0.023	0.210	0.125	0.000	0.019	0.825	0.017	0.082	0.039	
C1/C4											1.000	0.253	0.216	0.426	0.193	0.003	0.201	0.007	0.169	0.006	0.101	0.097	
C1/C5												1.000	0.343	0.935	0.099	0.055	0.259	0.159	0.000	0.084	0.001	0.000	
C2/C4													1.000	0.729	0.330	0.858	0.685	0.001	0.384	0.081	0.002	0.153	0.164
C3/C4														1.000	0.395	0.684	0.378	0.033	0.281	0.002	0.004	0.126	0.208
C4/C5															1.000	0.156	0.052	0.293	0.143	0.015	0.084	0.002	0.006
C4/C6																1.000	0.688	0.002	0.276	0.101	0.096	0.356	0.381
C4/C7																	1.000	0.119	0.531	0.005	0.005	0.063	0.060
C4/C8																		1.000	0.292	0.000	0.001	0.011	0.020
C4/C9																			1.000	0.000	0.058	0.005	0.002
C4/C10																				1.000	0.009	0.075	0.040
C1/COD																					1.000	0.813	0.790
C2/COD																						1.000	0.969
C3/COD																							1.000
C4/COD																							
C5/COD																							
C6/COD																							
C7/COD																							
C8/COD																							
C9/COD																							
C10/COD																							
HIX																							
BIX																							
Conductivité																							
COD																							
Abs254																							
SUVA																							
Aromaticité																							
Débits																							
Ruissellement																							
Base																							
Lac																							

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.10 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Seine à Choisy sur la période des bas débits (n= 11) suite

r ²	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base	Lac
C1	0.007	0.556	0.009	0.068	0.000	0.096	0.046	0.327	0.308	0.025	0.179	0.292	0.000	0.000	0.002	0.002	0.027	0.244
C2	0.220	0.387	0.209	0.057	0.137	0.291	0.015	0.030	0.208	0.000	0.001	0.175	0.101	0.101	0.018	0.019	0.006	0.058
C3	0.187	0.139	0.226	0.052	0.152	0.208	0.094	0.037	0.041	0.001	0.000	0.282	0.146	0.146	0.002	0.000	0.014	0.046
C4	0.072	0.500	0.008	0.202	0.056	0.253	0.044	0.182	0.247	0.007	0.100	0.431	0.036	0.036	0.022	0.017	0.001	0.111
C5	0.000	0.790	0.017	0.009	0.078	0.026	0.000	0.212	0.746	0.004	0.133	0.008	0.039	0.039	0.000	0.003	0.141	0.067
C6	0.365	0.193	0.550	0.002	0.146	0.228	0.002	0.008	0.096	0.004	0.115	0.010	0.189	0.189	0.020	0.013	0.003	0.035
C7	0.003	0.045	0.126	0.516	0.026	0.082	0.044	0.101	0.000	0.009	0.190	0.582	0.006	0.006	0.002	0.002	0.074	0.017
C8	0.012	0.019	0.000	0.165	0.457	0.195	0.009	0.000	0.070	0.023	0.035	0.542	0.072	0.072	0.126	0.118	0.005	0.022
C9	0.064	0.301	0.000	0.365	0.220	0.395	0.031	0.127	0.104	0.059	0.069	0.576	0.074	0.074	0.160	0.138	0.001	0.174
C10	0.044	0.001	0.091	0.006	0.019	0.008	0.814	0.772	0.000	0.031	0.149	0.312	0.000	0.000	0.014	0.003	0.045	0.015
C1/C4	0.049	0.219	0.111	0.018	0.141	0.014	0.022	0.310	0.136	0.053	0.154	0.021	0.064	0.064	0.017	0.014	0.083	0.303
C1/C5	0.025	0.855	0.000	0.046	0.025	0.090	0.004	0.201	0.771	0.002	0.047	0.009	0.003	0.003	0.018	0.036	0.068	0.060
C2/C4	0.032	0.137	0.247	0.265	0.007	0.024	0.057	0.287	0.043	0.039	0.286	0.406	0.007	0.007	0.012	0.003	0.014	0.064
C3/C4	0.030	0.200	0.230	0.124	0.022	0.014	0.006	0.110	0.126	0.037	0.161	0.057	0.036	0.036	0.037	0.048	0.017	0.035
C4/C5	0.009	0.841	0.005	0.028	0.045	0.061	0.015	0.304	0.696	0.003	0.076	0.021	0.008	0.007	0.011	0.021	0.075	0.151
C4/C6	0.175	0.014	0.508	0.128	0.040	0.006	0.032	0.234	0.006	0.000	0.416	0.247	0.084	0.084	0.001	0.000	0.002	0.004
C4/C7	0.005	0.010	0.139	0.544	0.037	0.074	0.033	0.059	0.006	0.007	0.132	0.476	0.008	0.008	0.008	0.000	0.092	0.005
C4/C8	0.011	0.239	0.004	0.105	0.518	0.113	0.001	0.061	0.305	0.018	0.005	0.251	0.103	0.103	0.136	0.116	0.041	0.000
C4/C9	0.047	0.123	0.001	0.427	0.319	0.400	0.012	0.045	0.036	0.069	0.025	0.464	0.086	0.086	0.257	0.224	0.012	0.126
C4/C10	0.054	0.004	0.073	0.027	0.025	0.022	0.733	0.778	0.000	0.001	0.099	0.171	0.003	0.003	0.041	0.027	0.007	0.083
C1/COD	0.909	0.372	0.737	0.318	0.429	0.759	0.067	0.001	0.002	0.440	0.523	0.067	0.775	0.776	0.258	0.117	0.190	0.563
C2/COD	0.951	0.122	0.967	0.201	0.524	0.640	0.017	0.061	0.011	0.247	0.790	0.002	0.795	0.795	0.222	0.108	0.203	0.232
C3/COD	0.911	0.091	0.969	0.192	0.519	0.599	0.047	0.040	0.022	0.220	0.724	0.017	0.810	0.810	0.177	0.069	0.246	0.230
C4/COD	1.000	0.212	0.870	0.363	0.567	0.794	0.036	0.021	0.004	0.340	0.679	0.041	0.871	0.872	0.282	0.134	0.262	0.326
C5/COD		1.000	0.100	0.104	0.004	0.274	0.009	0.129	0.556	0.048	0.006	0.015	0.058	0.058	0.055	0.050	0.012	0.251
C6/COD			1.000	0.105	0.434	0.517	0.013	0.070	0.005	0.188	0.753	0.000	0.695	0.695	0.165	0.076	0.172	0.180
C7/COD				1.000	0.397	0.597	0.045	0.000	0.036	0.257	0.094	0.411	0.489	0.489	0.145	0.035	0.422	0.167
C8/COD					1.000	0.747	0.020	0.049	0.126	0.275	0.341	0.235	0.707	0.707	0.447	0.305	0.179	0.181
C9/COD						1.000	0.048	0.000	0.000	0.373	0.337	0.241	0.778	0.779	0.472	0.295	0.203	0.393
C10/COD							1.000	0.652	0.005	0.009	0.000	0.310	0.130	0.129	0.130	0.056	0.163	0.131
HIX								1.000	0.138	0.004	0.168	0.209	0.005	0.005	0.042	0.034	0.000	0.119
BIX									1.000	0.085	0.098	0.035	0.106	0.105	0.001	0.007	0.207	0.005
Conductivité										1.000	0.299	0.104	0.470	0.470	0.325	0.139	0.323	0.552
COD											1.000	0.047	0.626	0.626	0.203	0.096	0.230	0.135
Abs254												1.000	0.172	0.172	0.116	0.041	0.193	0.139
SUVA													1.000	1.000	0.383	0.166	0.478	0.354
Aromaticité														1.000	0.383	0.166	0.478	0.354
Débits															1.000	0.906	0.067	0.178
Ruissellement																1.000	0.001	0.059
Base																	1.000	0.130
Lac																		1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.11 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Seine à Choisy sur la période des hauts débits (n= 24)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C2/C5	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	C3/COD		
C1	1.000	0.885	0.885	0.921	0.703	0.696	0.932	0.524	0.498	0.028	0.342	0.593	0.645	0.734	0.741	0.636	0.246	0.437	0.453	0.028	0.282	0.342	0.036		
C2		1.000	0.984	0.986	0.681	0.894	0.813	0.767	0.664	0.037	0.617	0.467	0.825	0.682	0.850	0.434	0.102	0.266	0.360	0.033	0.139	0.455	0.070		
C3			1.000	0.964	0.708	0.912	0.800	0.774	0.663	0.034	0.614	0.440	0.789	0.620	0.808	0.387	0.085	0.242	0.348	0.037	0.142	0.463	0.094		
C4				1.000	0.654	0.846	0.875	0.693	0.588	0.035	0.586	0.566	0.821	0.758	0.881	0.526	0.153	0.348	0.440	0.028	0.168	0.427	0.055		
C5					1.000	0.624	0.524	0.503	0.780	0.074	0.271	0.289	0.276	0.434	0.326	0.286	0.020	0.189	0.078	0.003	0.191	0.327	0.066		
C6						1.000	0.555	0.714	0.606	0.116	0.731	0.349	0.752	0.536	0.730	0.168	0.007	0.198	0.300	0.010	0.118	0.573	0.175		
C7							1.000	0.495	0.386	0.000	0.321	0.612	0.664	0.711	0.773	0.771	0.411	0.410	0.502	0.072	0.219	0.254	0.013		
C8								1.000	0.766	0.000	0.585	0.130	0.645	0.281	0.573	0.167	0.009	0.003	0.072	0.056	0.009	0.332	0.075		
C9									1.000	0.021	0.388	0.107	0.359	0.273	0.339	0.171	0.000	0.016	0.004	0.003	0.028	0.290	0.051		
C10										1.000	0.034	0.064	0.008	0.075	0.014	0.006	0.092	0.103	0.027	0.338	0.042	0.056	0.013		
C1/C2											1.000	0.595	0.009	0.264	0.005	0.149	0.069	0.188	0.073	0.001	0.053	0.101	0.199	0.134	
C1/C3												1.000	0.096	0.315	0.001	0.260	0.032	0.507	0.474	0.459	0.170	0.021	0.322	0.003	0.076
C1/C4													1.000	0.309	0.713	0.429	0.667	0.088	0.000	0.113	0.277	0.020	0.007	0.428	0.136
C2/C4														1.000	0.416	0.891	0.596	0.638	0.316	0.773	0.720	0.022	0.280	0.184	0.005
C2/C5															1.000	0.604	0.964	0.340	0.121	0.224	0.494	0.108	0.058	0.384	0.055
C3/C4																1.000	0.755	0.660	0.281	0.703	0.626	0.002	0.256	0.291	0.008
C4/C5																	1.000	0.484	0.191	0.362	0.609	0.059	0.105	0.365	0.037
C4/C6																		1.000	0.647	0.494	0.402	0.018	0.174	0.047	0.031
C4/C7																			1.000	0.302	0.304	0.107	0.129	0.001	0.040
C4/C8																				1.000	0.671	0.007	0.382	0.148	0.005
C4/C9																					1.000	0.017	0.236	0.190	0.025
C4/C10																						1.000	0.001	0.037	0.036
C1/COD																							1.000	0.495	0.400
C2/COD																								1.000	0.740
C3/COD																									1.000
C4/COD																									
C5/COD																									
C6/COD																									
C7/COD																									
C8/COD																									
C9/COD																									
C10/COD																									
HIX																									
BIX																									
Conductivité																									
COD																									
Abs254																									
SUVA																									
Aromaticité																									
Débits																									
Ruissellement																									
Base																									
Lac																									

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.12 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Seine à Choisy sur la période des hauts débits (n= 24) suite

r ²	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base	Lac
C1	0.593	0.289	0.008	0.722	0.007	0.032	0.044	0.212	0.835	0.365	0.807	0.912	0.516	0.516	0.614	0.552	0.403	0.355
C2	0.645	0.335	0.052	0.537	0.014	0.007	0.050	0.190	0.800	0.554	0.851	0.948	0.519	0.519	0.594	0.671	0.238	0.167
C3	0.636	0.316	0.071	0.522	0.023	0.004	0.057	0.201	0.745	0.461	0.836	0.919	0.498	0.498	0.533	0.608	0.207	0.190
C4	0.665	0.353	0.034	0.622	0.002	0.022	0.045	0.196	0.854	0.549	0.856	0.970	0.552	0.552	0.652	0.679	0.318	0.214
C5	0.437	0.039	0.041	0.318	0.010	0.064	0.009	0.031	0.479	0.272	0.576	0.626	0.331	0.331	0.273	0.323	0.095	0.157
C6	0.677	0.241	0.225	0.338	0.047	0.000	0.007	0.084	0.598	0.479	0.668	0.736	0.430	0.430	0.426	0.572	0.097	0.049
C7	0.516	0.364	0.002	0.818	0.009	0.075	0.109	0.338	0.841	0.353	0.784	0.912	0.524	0.524	0.659	0.534	0.517	0.452
C8	0.355	0.241	0.054	0.220	0.242	0.028	0.128	0.185	0.407	0.358	0.646	0.692	0.312	0.312	0.273	0.445	0.026	0.056
C9	0.302	0.067	0.035	0.150	0.139	0.180	0.057	0.054	0.372	0.361	0.567	0.593	0.257	0.257	0.187	0.333	0.009	0.038
C10	0.081	0.001	0.112	0.001	0.051	0.002	0.725	0.435	0.018	0.052	0.016	0.008	0.006	0.006	0.018	0.052	0.003	0.047
C1/C2	0.090	0.074	0.278	0.015	0.384	0.063	0.039	0.028	0.025	0.199	0.097	0.085	0.032	0.032	0.017	0.141	0.086	0.096
C1/C3	0.038	0.007	0.189	0.339	0.445	0.120	0.010	0.003	0.194	0.011	0.050	0.082	0.079	0.079	0.148	0.021	0.432	0.225
C1/C4	0.516	0.290	0.216	0.189	0.074	0.007	0.022	0.084	0.453	0.502	0.469	0.534	0.381	0.381	0.315	0.445	0.058	0.001
C2/C4	0.530	0.231	0.001	0.669	0.165	0.213	0.003	0.033	0.705	0.321	0.442	0.572	0.507	0.507	0.500	0.313	0.555	0.183
C2/C5	0.550	0.547	0.056	0.461	0.012	0.087	0.083	0.291	0.730	0.560	0.708	0.794	0.460	0.460	0.587	0.659	0.239	0.083
C3/C4	0.632	0.294	0.005	0.676	0.093	0.125	0.000	0.062	0.891	0.579	0.612	0.755	0.578	0.578	0.644	0.513	0.520	0.128
C4/C5	0.611	0.532	0.031	0.590	0.000	0.123	0.058	0.255	0.834	0.572	0.751	0.862	0.529	0.529	0.667	0.667	0.356	0.137
C4/C6	0.252	0.274	0.140	0.728	0.140	0.134	0.078	0.213	0.703	0.289	0.526	0.634	0.383	0.383	0.553	0.334	0.647	0.444
C4/C7	0.072	0.192	0.191	0.588	0.180	0.260	0.122	0.293	0.336	0.085	0.141	0.217	0.184	0.184	0.283	0.078	0.620	0.306
C4/C8	0.420	0.115	0.003	0.551	0.380	0.244	0.028	0.019	0.577	0.241	0.234	0.325	0.346	0.346	0.467	0.254	0.598	0.186
C4/C9	0.458	0.344	0.019	0.594	0.143	0.503	0.000	0.131	0.562	0.224	0.311	0.412	0.390	0.390	0.535	0.334	0.591	0.195
C4/C10	0.009	0.074	0.001	0.074	0.085	0.004	0.457	0.787	0.047	0.000	0.022	0.042	0.035	0.035	0.100	0.079	0.082	0.100
C1/COD	0.550	0.066	0.197	0.510	0.000	0.006	0.047	0.015	0.211	0.004	0.014	0.158	0.561	0.561	0.165	0.070	0.269	0.111
C2/COD	0.863	0.001	0.639	0.352	0.203	0.069	0.003	0.057	0.315	0.183	0.121	0.366	0.718	0.718	0.257	0.316	0.082	0.007
C3/COD	0.444	0.153	0.836	0.085	0.395	0.187	0.016	0.013	0.012	0.001	0.009	0.034	0.372	0.372	0.010	0.024	0.000	0.002
C4/COD	1.000	0.034	0.363	0.627	0.030	0.000	0.003	0.070	0.601	0.324	0.303	0.605	0.854	0.854	0.484	0.461	0.285	0.065
C5/COD		1.000	0.097	0.149	0.088	0.458	0.142	0.224	0.385	0.324	0.586	0.363	0.021	0.021	0.318	0.315	0.173	0.085
C6/COD			1.000	0.006	0.301	0.129	0.082	0.009	0.002	0.002	0.011	0.008	0.189	0.189	0.001	0.025	0.032	0.075
C7/COD				1.000	0.018	0.086	0.044	0.286	0.729	0.212	0.394	0.667	0.723	0.723	0.599	0.366	0.692	0.374
C8/COD					1.000	0.467	0.056	0.032	0.040	0.017	0.009	0.002	0.042	0.042	0.036	0.000	0.195	0.041
C9/COD						1.000	0.000	0.033	0.093	0.037	0.064	0.022	0.000	0.000	0.128	0.038	0.265	0.070
C10/COD							1.000	0.686	0.041	0.009	0.100	0.082	0.004	0.004	0.028	0.020	0.026	0.101
HIX								1.000	0.226	0.036	0.195	0.246	0.132	0.132	0.238	0.167	0.227	0.300
BIX									1.000	0.593	0.739	0.869	0.574	0.574	0.752	0.627	0.565	0.207
Conductivité										1.000	0.505	0.523	0.246	0.246	0.501	0.574	0.195	0.001
COD											1.000	0.862	0.242	0.242	0.504	0.546	0.222	0.234
Abs254												1.000	0.593	0.593	0.639	0.637	0.345	0.254
SUVA													1.000	1.000	0.431	0.351	0.341	0.099
Aromaticité														1.000	0.431	0.351	0.341	0.099
Débits															1.000	0.874	0.692	0.203
Ruissellement																1.000	0.337	0.107
Base																	1.000	0.261
Lac																		1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.13 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine sur l'ensemble du suivi (n= 29)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	
C1	1.000	0.941	0.911	0.958	0.387	0.781	0.959	0.181	0.096	0.073	0.209	0.504	0.527	0.431	0.629	0.244	0.505	0.434	0.232	0.389	0.333	
C2		1.000	0.974	0.987	0.359	0.932	0.892	0.273	0.094	0.067	0.379	0.457	0.525	0.515	0.499	0.122	0.443	0.466	0.231	0.340	0.401	
C3			1.000	0.933	0.413	0.931	0.833	0.373	0.152	0.077	0.298	0.315	0.372	0.396	0.379	0.076	0.321	0.347	0.169	0.374	0.453	
C4				1.000	0.334	0.881	0.934	0.211	0.072	0.069	0.383	0.556	0.610	0.560	0.601	0.185	0.512	0.519	0.257	0.320	0.346	
C5					1.000	0.325	0.301	0.121	0.279	0.155	0.009	0.057	0.050	0.003	0.112	0.031	0.142	0.040	0.032	0.218	0.198	
C6						1.000	0.688	0.332	0.091	0.074	0.459	0.324	0.421	0.473	0.278	0.024	0.338	0.403	0.153	0.359	0.532	
C7							1.000	0.155	0.064	0.049	0.243	0.588	0.589	0.506	0.744	0.358	0.507	0.489	0.285	0.274	0.218	
C8								1.000	0.525	0.036	0.088	0.013	0.005	0.038	0.000	0.040	0.068	0.012	0.001	0.050	0.178	
C9									1.000	0.331	0.019	0.037	0.055	0.034	0.001	0.011	0.064	0.183	0.107	0.016	0.025	
C10										1.000	0.001	0.016	0.003	0.001	0.012	0.002	0.012	0.002	0.254	0.032	0.026	
C1/C4											1.000	0.335	0.470	0.636	0.173	0.001	0.224	0.503	0.220	0.004	0.103	
C2/C4												1.000	0.949	0.626	0.834	0.545	0.740	0.743	0.366	0.123	0.064	
C3/C4													1.000	0.732	0.758	0.368	0.783	0.833	0.432	0.131	0.103	
C4/C5														1.000	0.484	0.140	0.403	0.676	0.287	0.056	0.098	
C4/C6															1.000	0.629	0.668	0.574	0.403	0.091	0.021	
C4/C7																1.000	0.305	0.243	0.163	0.070	0.000	
C4/C8																	1.000	0.725	0.322	0.190	0.110	
C4/C9																		1.000	0.450	0.144	0.150	
C4/C10																			1.000	0.023	0.017	
C1/COD																				1.000	0.839	
C2/COD																					1.000	
C3/COD																						
C4/COD																						
C5/COD																						
C6/COD																						
C7/COD																						
C8/COD																						
C9/COD																						
C10/COD																						
HIX																						
BIX																						
Conductivité																						
Turbidité																						
COD																						
Abs254																						
SUVA																						
Aromaticité																						
Débits																						
Ruissellement																						
Base																						

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.14 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine sur l'ensemble du suivi (n= 29) suite

r ²	C3/COD	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base	
C1	0.061	0.544	0.037	0.075	0.728	0.116	0.146	0.010	0.306	0.590	0.541	0.596	0.594	0.447	0.447	0.469	0.341	0.471	
C2	0.087	0.597	0.047	0.142	0.661	0.072	0.149	0.013	0.289	0.587	0.562	0.594	0.574	0.422	0.422	0.431	0.337	0.390	
C3	0.152	0.600	0.015	0.193	0.631	0.021	0.077	0.005	0.216	0.444	0.435	0.497	0.462	0.313	0.313	0.331	0.256	0.305	
C4	0.050	0.569	0.069	0.095	0.686	0.118	0.189	0.015	0.323	0.659	0.625	0.648	0.640	0.486	0.486	0.491	0.385	0.440	
C5	0.115	0.232	0.290	0.084	0.238	0.001	0.013	0.048	0.001	0.020	0.162	0.133	0.120	0.064	0.064	0.125	0.092	0.122	
C6	0.179	0.673	0.022	0.299	0.573	0.021	0.102	0.005	0.189	0.472	0.506	0.419	0.393	0.314	0.314	0.350	0.287	0.292	
C7	0.013	0.432	0.087	0.020	0.695	0.159	0.200	0.023	0.378	0.650	0.557	0.697	0.711	0.522	0.522	0.461	0.329	0.473	
C8	0.190	0.126	0.004	0.163	0.071	0.367	0.144	0.004	0.000	0.000	0.002	0.064	0.029	0.001	0.001	0.001	0.012	0.015	
C9	0.054	0.012	0.122	0.016	0.008	0.245	0.482	0.267	0.123	0.062	0.003	0.027	0.006	0.032	0.032	0.006	0.000	0.041	
C10	0.011	0.044	0.038	0.011	0.036	0.000	0.094	0.821	0.253	0.000	0.039	0.020	0.007	0.000	0.000	0.002	0.005	0.000	
C1/C4	0.000	0.202	0.245	0.057	0.127	0.070	0.305	0.095	0.224	0.467	0.413	0.365	0.339	0.271	0.271	0.237	0.255	0.114	
C2/C4	0.035	0.275	0.214	0.003	0.499	0.551	0.506	0.037	0.419	0.835	0.804	0.522	0.587	0.629	0.629	0.633	0.492	0.574	
C3/C4	0.019	0.329	0.257	0.002	0.483	0.525	0.585	0.076	0.493	0.925	0.827	0.551	0.611	0.650	0.650	0.655	0.507	0.599	
C4/C5	0.008	0.262	0.568	0.011	0.337	0.247	0.513	0.095	0.500	0.837	0.534	0.533	0.531	0.463	0.463	0.374	0.305	0.315	
C4/C6	0.063	0.169	0.205	0.045	0.464	0.488	0.398	0.049	0.478	0.738	0.596	0.700	0.761	0.606	0.606	0.538	0.402	0.520	
C4/C7	0.062	0.050	0.056	0.100	0.345	0.309	0.169	0.013	0.215	0.299	0.294	0.215	0.300	0.360	0.360	0.243	0.130	0.351	
C4/C8	0.005	0.301	0.090	0.004	0.438	0.638	0.535	0.043	0.341	0.733	0.686	0.450	0.548	0.619	0.619	0.576	0.376	0.667	
C4/C9	0.000	0.350	0.212	0.022	0.463	0.480	0.757	0.124	0.499	0.840	0.640	0.428	0.492	0.601	0.601	0.502	0.340	0.555	
C4/C10	0.025	0.078	0.137	0.007	0.160	0.262	0.465	0.514	0.845	0.445	0.238	0.353	0.385	0.305	0.305	0.392	0.317	0.334	
C1/COD	0.643	0.837	0.108	0.586	0.747	0.001	0.003	0.006	0.048	0.136	0.189	0.000	0.015	0.161	0.161	0.302	0.171	0.410	
C2/COD	0.792	0.911	0.087	0.865	0.606	0.039	0.001	0.002	0.030	0.116	0.178	0.001	0.009	0.118	0.118	0.228	0.149	0.263	
C3/COD	1.000	0.524	0.308	0.892	0.249	0.294	0.102	0.025	0.018	0.010	0.000	0.123	0.080	0.000	0.000	0.014	0.003	0.036	
C4/COD		1.000	0.016	0.632	0.821	0.002	0.050	0.000	0.110	0.328	0.411	0.062	0.104	0.293	0.293	0.443	0.316	0.455	
C5/COD			1.000	0.166	0.000	0.247	0.436	0.172	0.351	0.389	0.084	0.318	0.271	0.118	0.118	0.040	0.042	0.020	
C6/COD				1.000	0.255	0.175	0.024	0.011	0.004	0.004	0.032	0.063	0.036	0.008	0.008	0.049	0.028	0.064	
C7/COD					1.000	0.060	0.121	0.003	0.238	0.487	0.505	0.188	0.270	0.467	0.467	0.535	0.346	0.628	
C8/COD						1.000	0.676	0.047	0.267	0.466	0.332	0.320	0.339	0.300	0.300	0.223	0.128	0.298	
C9/COD							1.000	0.313	0.554	0.657	0.339	0.312	0.346	0.376	0.377	0.256	0.153	0.329	
C10/COD								1.000	0.552	0.138	0.016	0.060	0.079	0.076	0.076	0.044	0.028	0.054	
HIX									1.000	0.611	0.254	0.401	0.454	0.395	0.395	0.381	0.279	0.378	
BIX										1.000	0.713	0.604	0.649	0.632	0.632	0.592	0.444	0.568	
Conductivité											1.000	0.451	0.525	0.604	0.604	0.630	0.468	0.613	
Turbidité												1.000	0.433	0.497	0.522	0.522	0.486	0.471	
COD													1.000	0.918	0.438	0.438	0.275	0.214	
Abs254														1.000	0.684	0.684	0.351	0.323	
SUVA															1.000	0.491	0.345	0.517	
Aromaticité																1.000	0.345	0.517	
Débits																	1.000	0.714	
Ruissellement																		1.000	
Base																			1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.15 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine en période de bas débits (n= 9)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD				
C1	1.000	0.619	0.409	0.472	0.028	0.533	0.065	0.018	0.036	0.000	0.117	0.000	0.054	0.193	0.004	0.280	0.137	0.186	0.155	0.017	0.008				
C2		1.000	0.625	0.713	0.411	0.940	0.098	0.055	0.373	0.256	0.520	0.006	0.074	0.467	0.028	0.414	0.173	0.420	0.578	0.035	0.081				
C3			1.000	0.124	0.044	0.824	0.082	0.350	0.050	0.150	0.047	0.415	0.135	0.014	0.511	0.794	0.026	0.008	0.095	0.109	0.473				
C4				1.000	0.606	0.482	0.579	0.034	0.547	0.163	0.821	0.219	0.546	0.896	0.144	0.033	0.641	0.857	0.804	0.351	0.039				
C5					1.000	0.301	0.395	0.034	0.916	0.601	0.898	0.142	0.370	0.771	0.079	0.010	0.417	0.741	0.917	0.252	0.005				
C6						1.000	0.010	0.164	0.274	0.303	0.347	0.093	0.002	0.260	0.161	0.588	0.040	0.221	0.422	0.000	0.234				
C7							1.000	0.237	0.320	0.039	0.595	0.814	0.925	0.715	0.685	0.247	0.727	0.700	0.497	0.619	0.403				
C8								1.000	0.115	0.124	0.030	0.511	0.330	0.154	0.602	0.197	0.529	0.226	0.024	0.500	0.638				
C9									1.000	0.476	0.754	0.126	0.304	0.721	0.075	0.027	0.479	0.746	0.846	0.272	0.014				
C10										1.000	0.405	0.008	0.015	0.192	0.046	0.063	0.004	0.158	0.489	0.003	0.167				
C1/C2											1.000	0.613	0.023	0.033	0.408	0.066	0.325	0.075	0.346	0.657	0.011	0.172			
C1/C3												1.000	0.676	0.431	0.037	0.771	0.513	0.264	0.052	0.010	0.289	0.684			
C1/C4													1.000	0.244	0.551	0.904	0.153	0.001	0.539	0.841	0.926	0.329	0.021		
C2/C4														1.000	0.859	0.389	0.966	0.535	0.626	0.412	0.163	0.598	0.670		
C3/C4															1.000	0.706	0.785	0.217	0.791	0.702	0.429	0.620	0.435		
C4/C5																1.000	0.302	0.000	0.807	0.986	0.878	0.558	0.139		
C4/C6																	1.000	0.544	0.592	0.332	0.090	0.623	0.770		
C4/C7																		1.000	0.039	0.000	0.020	0.149	0.458		
C4/C8																			1.000	0.864	0.512	0.773	0.450		
C4/C9																				1.000	0.847	0.605	0.181		
C4/C10																					1.000	0.340	0.020		
C1/COD																						1.000	0.733		
C2/COD																								1.000	
C3/COD																									
C4/COD																									
C5/COD																									
C6/COD																									
C7/COD																									
C8/COD																									
C9/COD																									
C10/COD																									
HIX																									
BIX																									
FI																									
Conductivité																									
COD																									
Abs254																									
SUVA																									
Aromaticité																									
Débits																									
Ruissellement																									
Base																									

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.16 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine en période de bas débits (n= 9) suite

r ²	C3/COD	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base
C1	0.003	0.010	0.167	0.019	0.253	0.031	0.142	0.008	0.151	0.238	0.037	0.245	0.160	0.023	0.023	0.260	0.237	0.273
C2	0.005	0.101	0.489	0.119	0.178	0.006	0.438	0.343	0.622	0.459	0.000	0.250	0.242	0.116	0.116	0.178	0.136	0.268
C3	0.354	0.333	0.037	0.562	0.176	0.140	0.047	0.163	0.162	0.009	0.239	0.003	0.014	0.053	0.053	0.014	0.030	0.002
C4	0.181	0.002	0.826	0.023	0.078	0.230	0.710	0.270	0.730	0.907	0.214	0.706	0.766	0.522	0.523	0.581	0.526	0.613
C5	0.070	0.007	0.790	0.001	0.001	0.104	0.757	0.711	0.923	0.713	0.077	0.345	0.528	0.594	0.594	0.252	0.191	0.388
C6	0.092	0.224	0.299	0.300	0.159	0.016	0.280	0.365	0.505	0.249	0.036	0.084	0.077	0.027	0.027	0.057	0.031	0.144
C7	0.621	0.156	0.582	0.389	0.015	0.433	0.447	0.090	0.356	0.747	0.700	0.720	0.879	0.788	0.788	0.742	0.734	0.620
C8	0.600	0.539	0.138	0.636	0.042	0.826	0.211	0.076	0.004	0.123	0.216	0.325	0.307	0.153	0.153	0.054	0.051	0.051
C9	0.078	0.000	0.777	0.005	0.023	0.198	0.866	0.586	0.868	0.636	0.058	0.358	0.505	0.505	0.505	0.173	0.113	0.341
C10	0.071	0.265	0.222	0.186	0.064	0.081	0.209	0.975	0.608	0.191	0.000	0.001	0.049	0.222	0.222	0.056	0.026	0.172
C1/C2	0.047	0.212	0.465	0.219	0.039	0.010	0.420	0.695	0.751	0.366	0.023	0.093	0.142	0.141	0.141	0.057	0.030	0.150
C1/C3	0.676	0.466	0.006	0.755	0.012	0.417	0.000	0.238	0.052	0.065	0.585	0.225	0.223	0.159	0.159	0.289	0.358	0.106
C1/C4	0.137	0.002	0.852	0.012	0.001	0.143	0.729	0.523	0.868	0.872	0.170	0.515	0.699	0.687	0.687	0.438	0.384	0.498
C2/C4	0.810	0.345	0.272	0.701	0.043	0.562	0.210	0.000	0.077	0.418	0.767	0.524	0.653	0.627	0.627	0.531	0.565	0.357
C3/C4	0.684	0.175	0.547	0.441	0.005	0.499	0.420	0.049	0.298	0.756	0.683	0.722	0.886	0.804	0.804	0.737	0.755	0.557
C4/C5	0.337	0.043	0.950	0.110	0.047	0.387	0.853	0.308	0.775	0.972	0.269	0.787	0.904	0.677	0.677	0.542	0.485	0.591
C4/C6	0.875	0.462	0.209	0.813	0.016	0.626	0.161	0.018	0.028	0.319	0.652	0.493	0.572	0.488	0.488	0.410	0.459	0.229
C4/C7	0.372	0.262	0.005	0.526	0.337	0.103	0.020	0.063	0.063	0.001	0.397	0.023	0.057	0.136	0.136	0.078	0.110	0.013
C4/C8	0.660	0.278	0.741	0.407	0.096	0.793	0.719	0.036	0.387	0.777	0.393	0.904	0.923	0.553	0.553	0.484	0.451	0.475
C4/C9	0.382	0.073	0.951	0.146	0.068	0.476	0.898	0.269	0.746	0.949	0.278	0.818	0.919	0.658	0.658	0.515	0.453	0.585
C4/C10	0.119	0.000	0.909	0.008	0.026	0.155	0.843	0.634	0.974	0.833	0.121	0.525	0.662	0.571	0.571	0.384	0.310	0.523
C1/COD	0.846	0.627	0.601	0.667	0.127	0.805	0.541	0.007	0.214	0.488	0.242	0.833	0.739	0.299	0.299	0.257	0.257	0.207
C2/COD	0.929	0.892	0.135	0.988	0.030	0.741	0.118	0.094	0.000	0.127	0.347	0.465	0.378	0.130	0.129	0.159	0.185	0.077
C3/COD	1.000	0.730	0.302	0.916	0.030	0.790	0.246	0.023	0.042	0.333	0.473	0.676	0.622	0.304	0.304	0.346	0.380	0.209
C4/COD		1.000	0.068	0.850	0.155	0.658	0.070	0.169	0.014	0.028	0.104	0.336	0.189	0.005	0.005	0.023	0.032	0.004
C5/COD			1.000	0.096	0.116	0.391	0.939	0.356	0.822	0.873	0.139	0.767	0.820	0.512	0.512	0.373	0.315	0.461
C6/COD				1.000	0.010	0.689	0.079	0.116	0.002	0.105	0.374	0.404	0.342	0.139	0.138	0.159	0.194	0.063
C7/COD					1.000	0.183	0.158	0.023	0.024	0.024	0.134	0.175	0.033	0.104	0.104	0.018	0.024	0.005
C8/COD						1.000	0.442	0.025	0.081	0.336	0.255	0.705	0.592	0.208	0.208	0.180	0.174	0.163
C9/COD							1.000	0.335	0.792	0.749	0.091	0.675	0.715	0.432	0.432	0.247	0.186	0.383
C10/COD								1.000	0.742	0.299	0.004	0.034	0.121	0.279	0.279	0.100	0.056	0.243
HIX									1.000	0.735	0.065	0.386	0.520	0.491	0.491	0.300	0.224	0.473
BIX										1.000	0.367	0.763	0.907	0.734	0.735	0.688	0.626	0.717
FI											0.682	0.688	0.772	0.614	0.614	0.575	0.611	0.387
Conductivité											1.000	0.333	0.484	0.616	0.616	0.776	0.775	0.631
COD												1.000	0.915	0.416	0.416	0.516	0.497	0.466
Abs254													1.000	0.703	0.703	0.668	0.636	0.621
SUVA														1.000	1.000	0.685	0.653	0.636
Aromaticité															1.000	0.686	0.653	0.636
Débits																1.000	0.980	0.861
Ruissellement																	1.000	0.748
Base																		1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.17 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine en période des hauts débits (n= 20)

r ²	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C1/C4	C2/C4	C3/C4	C4/C5	C4/C6	C4/C7	C4/C8	C4/C9	C4/C10	C1/COD	C2/COD	
C1	1.000	0.926	0.918	0.947	0.507	0.730	0.953	0.580	0.819	0.315	0.157	0.549	0.529	0.338	0.541	0.158	0.297	0.282	0.053	0.237	0.228	
C2		1.000	0.987	0.991	0.498	0.915	0.867	0.731	0.834	0.365	0.355	0.512	0.578	0.448	0.381	0.038	0.232	0.348	0.046	0.203	0.309	
C3			1.000	0.963	0.518	0.917	0.841	0.762	0.832	0.346	0.300	0.423	0.474	0.389	0.323	0.036	0.180	0.309	0.039	0.252	0.359	
C4				1.000	0.483	0.866	0.909	0.690	0.829	0.373	0.344	0.594	0.638	0.468	0.465	0.066	0.270	0.366	0.051	0.181	0.260	
C5					1.000	0.450	0.409	0.186	0.363	0.114	0.089	0.195	0.213	0.000	0.169	0.017	0.336	0.236	0.096	0.209	0.230	
C6						1.000	0.623	0.750	0.751	0.425	0.469	0.339	0.463	0.418	0.148	0.004	0.151	0.304	0.010	0.243	0.467	
C7							1.000	0.556	0.719	0.250	0.168	0.627	0.574	0.408	0.673	0.272	0.274	0.340	0.087	0.133	0.123	
C8								1.000	0.710	0.180	0.344	0.214	0.260	0.509	0.129	0.002	0.001	0.125	0.041	0.148	0.317	
C9									1.000	0.292	0.177	0.355	0.386	0.344	0.293	0.023	0.117	0.054	0.026	0.201	0.250	
C10										1.000	0.196	0.256	0.271	0.268	0.063	0.001	0.203	0.180	0.291	0.177	0.257	
C1/C4											1.000	0.321	0.526	0.498	0.060	0.102	0.063	0.428	0.023	0.003	0.095	
C2/C4												1.000	0.909	0.465	0.782	0.202	0.477	0.488	0.080	0.015	0.020	
C3/C4													1.000	0.551	0.600	0.048	0.491	0.532	0.087	0.008	0.039	
C4/C5														1.000	0.259	0.014	0.031	0.260	0.002	0.001	0.048	
C4/C6															1.000	0.535	0.387	0.293	0.189	0.000	0.009	
C4/C7																1.000	0.081	0.055	0.067	0.004	0.051	
C4/C8																	1.000	0.328	0.015	0.032	0.012	
C4/C9																		1.000	0.049	0.025	0.087	
C4/C10																			1.000	0.031	0.030	
C1/COD																				1.000	0.820	
C2/COD																						1.000
C3/COD																						
C4/COD																						
C5/COD																						
C6/COD																						
C7/COD																						
C8/COD																						
C9/COD																						
C10/COD																						
HIX																						
BIX																						
Conductivité																						
COD																						
Abs254																						
SUVA																						
Aromaticité																						
Débits																						
Ruissellement																						
Base																						

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001

Annexes

Tableau A2.18 : Matrice de coefficients de détermination calculés en Oise à Conflans-Sainte-Honorine en période de bas débits (n= 20)

r ²	C3/COD	C4/COD	C5/COD	C6/COD	C7/COD	C8/COD	C9/COD	C10/COD	HIX	BIX	Conductivité	COD	Abs254	SUVA	Aromaticité	Débits	Ruissellement	Base
C1	0.074	0.378	0.000	0.044	0.630	0.006	0.026	0.037	0.117	0.614	0.421	0.589	0.526	0.273	0.273	0.236	0.161	0.210
C2	0.109	0.462	0.000	0.112	0.571	0.037	0.031	0.059	0.080	0.603	0.526	0.568	0.490	0.250	0.250	0.215	0.169	0.138
C3	0.158	0.500	0.002	0.147	0.608	0.067	0.053	0.061	0.069	0.514	0.462	0.492	0.411	0.203	0.203	0.175	0.132	0.124
C4	0.076	0.421	0.002	0.075	0.571	0.018	0.018	0.056	0.093	0.670	0.545	0.622	0.549	0.286	0.286	0.250	0.198	0.159
C5	0.122	0.299	0.337	0.096	0.333	0.000	0.022	0.007	0.002	0.095	0.356	0.216	0.198	0.132	0.132	0.177	0.103	0.213
C6	0.224	0.592	0.007	0.287	0.502	0.117	0.086	0.130	0.014	0.429	0.536	0.359	0.289	0.160	0.160	0.166	0.145	0.077
C7	0.019	0.255	0.015	0.004	0.570	0.000	0.000	0.013	0.191	0.697	0.392	0.698	0.651	0.335	0.335	0.217	0.142	0.210
C8	0.166	0.401	0.013	0.169	0.420	0.319	0.112	0.022	0.103	0.333	0.269	0.287	0.203	0.066	0.066	0.101	0.108	0.020
C9	0.097	0.367	0.002	0.088	0.441	0.071	0.171	0.035	0.078	0.443	0.427	0.441	0.359	0.136	0.136	0.207	0.167	0.126
C10	0.121	0.359	0.000	0.174	0.302	0.019	0.047	0.764	0.210	0.292	0.409	0.094	0.080	0.083	0.083	0.071	0.052	0.054
C1/C4	0.005	0.160	0.046	0.079	0.053	0.024	0.023	0.049	0.005	0.364	0.490	0.270	0.210	0.093	0.093	0.133	0.177	0.004
C2/C4	0.016	0.119	0.075	0.011	0.287	0.065	0.053	0.026	0.137	0.847	0.561	0.656	0.644	0.384	0.384	0.461	0.413	0.202
C3/C4	0.010	0.149	0.077	0.000	0.223	0.053	0.048	0.027	0.115	0.859	0.650	0.677	0.641	0.360	0.360	0.428	0.394	0.168
C4/C5	0.000	0.124	0.394	0.008	0.171	0.027	0.007	0.065	0.110	0.719	0.308	0.422	0.356	0.156	0.156	0.102	0.117	0.013
C4/C6	0.090	0.009	0.106	0.151	0.206	0.159	0.112	0.016	0.330	0.699	0.259	0.742	0.749	0.369	0.369	0.256	0.190	0.188
C4/C7	0.060	0.012	0.035	0.227	0.144	0.101	0.081	0.031	0.228	0.144	0.001	0.182	0.251	0.191	0.191	0.040	0.005	0.166
C4/C8	0.008	0.059	0.013	0.003	0.119	0.343	0.055	0.047	0.003	0.342	0.374	0.336	0.403	0.342	0.342	0.225	0.130	0.272
C4/C9	0.009	0.173	0.000	0.021	0.253	0.019	0.181	0.058	0.023	0.420	0.328	0.314	0.325	0.293	0.293	0.144	0.106	0.109
C4/C10	0.062	0.015	0.000	0.088	0.000	0.023	0.056	0.604	0.721	0.048	0.001	0.202	0.188	0.036	0.036	0.132	0.132	0.036
C1/COD	0.822	0.792	0.367	0.631	0.718	0.324	0.545	0.269	0.019	0.003	0.037	0.024	0.009	0.039	0.039	0.121	0.051	0.225
C2/COD	0.907	0.954	0.303	0.898	0.628	0.503	0.501	0.334	0.040	0.013	0.128	0.009	0.005	0.034	0.034	0.110	0.066	0.125
C3/COD	1.000	0.766	0.421	0.904	0.465	0.617	0.603	0.282	0.081	0.025	0.013	0.118	0.091	0.000	0.000	0.023	0.006	0.069
C4/COD		1.000	0.213	0.760	0.759	0.383	0.396	0.352	0.015	0.093	0.241	0.006	0.010	0.093	0.093	0.211	0.147	0.181
C5/COD			1.000	0.334	0.095	0.076	0.218	0.029	0.131	0.246	0.000	0.184	0.132	0.003	0.003	0.013	0.000	0.096
C6/COD				1.000	0.321	0.579	0.531	0.349	0.137	0.013	0.052	0.104	0.086	0.000	0.000	0.026	0.014	0.035
C7/COD					1.000	0.179	0.189	0.202	0.017	0.242	0.210	0.092	0.119	0.221	0.221	0.249	0.137	0.328
C8/COD						1.000	0.543	0.091	0.012	0.043	0.001	0.128	0.132	0.030	0.030	0.001	0.002	0.001
C9/COD							1.000	0.128	0.042	0.059	0.001	0.141	0.126	0.021	0.021	0.026	0.012	0.044
C10/COD								1.000	0.506	0.025	0.134	0.027	0.016	0.016	0.016	0.012	0.004	0.030
HIX									1.000	0.180	0.000	0.298	0.293	0.082	0.082	0.094	0.088	0.034
BIX										1.000	0.445	0.770	0.696	0.329	0.329	0.264	0.250	0.094
Conductivité											1.000	0.406	0.409	0.307	0.307	0.335	0.255	0.235
COD												1.000	0.909	0.327	0.327	0.130	0.113	0.063
Abs254													1.000	0.593	0.593	0.156	0.114	0.120
SUVA														1.000	1.000	0.200	0.128	0.203
Aromaticité															1.000	0.200	0.128	0.203
Débits																1.000	0.899	0.430
Ruissellement																	1.000	0.145
Base																		1.000

Blanc : p> 0,05 gris clair : p<0,05 ; gris foncés : p<0,0001