



**HAL**  
open science

# Développement d'outils pour le suivi de la matière organique dans le bassin Artois-Picardie

Jérémy Mougin

► **To cite this version:**

Jérémy Mougin. Développement d'outils pour le suivi de la matière organique dans le bassin Artois-Picardie. Chimie analytique. Université de Lille, 2023. Français. NNT : 2023ULILR003 . tel-04430622

**HAL Id: tel-04430622**

**<https://theses.hal.science/tel-04430622>**

Submitted on 1 Feb 2024

**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.

# THÈSE

Présentée à

**Université de Lille**

École doctorale science de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Faculté des Sciences et Technologies – Département Chimie

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique

Par

**Jérémy MOUGIN**

**Développement d'outils pour le suivi de la matière  
organique dans le bassin *Artois-Picardie***

Soutenue le 31/01/2023 devant la commission d'examen :

Mary-Lou TERCIER-WAEBER	Dr Senior Scientist, Université de Genève	Présidente / Rapporteuse
Matthieu WAELES	Maître de Conférences, UBO	Rapporteur
Nathalie GUIGUES	Docteure, LNE	Examinatrice
Natacha BRION	Dr Senior Scientist, Vrije Universiteit Brussel	Examineur
Gilles VARRAULT	Professeur, Université Paris-Est Créteil	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur, Université de Lille	Directeur
Jean-Paul CORNARD	Professeur, Université de Lille	Co-Directeur
Pierre-Jean SUPERVILLE	Maître de Conférences, Université de Lille	Encadrant
Dorothee BOLZAN	Agence de l'eau Artois-Picardie	Invitée
Frédéric HOTTIN	Agence de l'eau Artois-Picardie	Invité



# THÈSE

Présentée à

**Université de Lille**

École doctorale science de la matière, du rayonnement et de l'environnement

Faculté des Sciences et Technologies – Département Chimie

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Chimie théorique, physique, analytique

Par

**Jérémy MOUGIN**

**Développement d'outils pour le suivi de la matière  
organique dans le bassin *Artois-Picardie***

Soutenue le 31/01/2023 devant la commission d'examen :

Mary-Lou TERCIER-WAEBER	Dr Senior Scientist, Université de Genève	Présidente / Rapporteuse
Matthieu WAELES	Maître de Conférences, UBO	Rapporteur
Nathalie GUIGUES	Docteure, LNE	Examinatrice
Natacha BRION	Dr Senior Scientist, Vrije Universiteit Brussel	Examineur
Gilles VARRAULT	Professeur, Université Paris-Est Créteil	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur, Université de Lille	Directeur
Jean-Paul CORNARD	Professeur, Université de Lille	Co-Directeur
Pierre-Jean SUPERVILLE	Maître de Conférences, Université de Lille	Encadrant
Dorothee BOLZAN	Agence de l'eau Artois-Picardie	Invitée
Frédéric HOTTIN	Agence de l'eau Artois-Picardie	Invité



## Résumé / Abstract

### Développement d'outils pour le suivi de la matière organique dans le bassin *Artois-Picardie*

L'origine et le devenir de la matière organique dans les cours d'eau sont encore mal compris et nécessitent de mettre en place des solutions novatrices en accord avec les problématiques du milieu étudié. Pour ce faire, un laboratoire mobile a entièrement été conçu, construit puis automatisé. Il permet de fournir une structure sécurisée pour installer des appareils de suivi en ligne, dont des sondes de fluorescence, permettant d'effectuer un suivi haute fréquence du site d'étude sélectionné, ici la *Marque Rivière à Hem* (France).

En plus de ces données haute fréquence, ce laboratoire mobile permet de prélever des échantillons, passage nécessaire pour une caractérisation plus aboutie de la matière organique dissoute. Une méthodologie innovante a été mise en place dans le cadre de ce projet, par le biais d'un algorithme de prélèvement optimisé nommé « OSA ». Il se base sur l'analyse des données haute fréquence générée par le laboratoire pour piloter un préleveur-filtreur automatique.

Les échantillons ainsi collectés ont permis d'apporter de plus amples connaissances sur le comportement de la matière organique dissoute de ce site et d'identifier certaines de ses sources. L'influence des stations d'épuration des eaux usées situées en amont du site d'étude a particulièrement été identifiée, montrant un impact important sur la variabilité de la matière organique. La stratégie opérationnelle a également permis de suivre des événements spécifiques et brefs, comme des lessivages de sols suite à de fortes précipitations, présentant des apports de matière organique spécifique.

Mots clés : matière organique, biogéochimie, fluorescence, mesure haute fréquence, mesure *in situ*, automatisation

### Development of tools for monitoring organic matter in the *Artois-Picardie* basin

The origin and fate of organic matter in watercourses are still poorly understood and require the implementation of innovative solutions in line with the problems of the environment studied. For that purpose, a mobile laboratory was entirely designed, built and then automated. It provides a secure structure for embedding on-line monitoring equipment, including fluorescence probes, allowing high frequency monitoring of the selected study site, here the *Marque Rivière* in *Hem* (France).

In addition to this high frequency data, this mobile laboratory allows sampling, a necessary step for a more complete characterisation of dissolved organic matter. An innovative methodology has been developed within the framework of this project, through an optimised sampling algorithm named « OSA ». It is based on the analysis of high frequency data generated by the laboratory to drive an automatic sampler-filter.

The samples collected provided additional insights on the behaviour of dissolved organic matter at this site and allowed identifying some of its sources. The influence of wastewater treatment plants located upstream of the study site was particularly pointed out, showing a relevant impact on the variability of organic matter in the river. The operational strategy also made it possible to monitor specific and short events, such as soil leaching following heavy rainfalls, with specific organic matter inputs.

Keywords : organic matter, biogeochemistry, fluorescence, high frequency measurement, *in situ* measurement, automation



## Remerciements

De *Nancy* à *Brest*, mon cursus universitaire se termine donc à *Lille* pour ce doctorat, entouré de briques rouges et d'accents endémiques. Je me suis lancé dans cette nouvelle aventure la tête pleine de questions et trois ans plus tard, je ne suis pas sûr d'avoir trouvé toutes mes réponses, mais n'est-ce pas la définition même de la recherche ? La certitude que j'ai cependant, c'est qu'il s'agit d'une expérience unique, redoutable et formatrice, que je suis fier d'avoir menée à terme. Il est tant pour moi de passer à la prochaine destination, quelle qu'elle soit. Heureusement que je n'étais pas seul pour affronter ces épreuves, et il est grand temps de remercier toutes les personnes qui m'ont accompagné durant ce périple.

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur du LASIRE **Hervé Vezin** pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire. Je souhaite également remercier l'**Agence de l'Eau Artois-Picardie** ainsi que la région **Hauts-de-France** pour le financement de ma thèse. Merci à **Dorothee Bolzan** pour ses conseils et merci également à **Frédéric Hottin** pour les discussions techniques et son humour piquant, j'espère être devenu un « homme de terrain » maintenant !

Ensuite, j'aimerais adresser un IMMENSE merci aux chercheurs ayant encadré ma thèse, et à sa tête mon directeur, **Gabriel Billon**. J'ai eu une chance incroyable de tomber dans une équipe de recherche aussi accueillante, vivante et dynamique, et je pense que tu y es en grande partie à l'origine. Toujours disponible, de bonne humeur, à l'écoute, ce fut un véritable plaisir de travailler avec toi durant ces trois ans. Même si je ne comprends pas toujours tes traits d'humour au milieu de corrections sanglantes, je sais que ma thèse aurait été beaucoup plus dure à gérer sans ton accompagnement sans faille. Merci également à **Jean-Paul Cornard** pour les échanges et les bons conseils que tu as pu m'apporter. Last but not least, merci à **Pierre-Jean Superville** pour son encadrement tout au long de la thèse. Toujours disponible (à partir de midi) et de bons conseils, tu as su me guider sur ce périple qu'est le doctorat, y compris lors des périodes de doutes. J'ai tellement appris avec toi, sur la biogéochimie, le traitement de données, la plomberie, l'électricité, le terrassement et tant d'autres choses. Bon, j'ai essuyé les plâtres de ton premier encadrement « officiel » de thèse, mais vu comment cela c'est passé je suis certain que les prochains thésards vivront leur doctorat aussi bien que moi.

Je tiens également à remercier l'ensemble du LASIRE et plus particulièrement l'équipe PCE pour leur accueil, leur disponibilité, les discussions sur tout et rien au détour d'un repas ou d'un couloir. Merci **Ludovic Lesven** pour tes conseils sur la vulgarisation scientifique, la chimie marine et tes voyages, mais surtout pas pour ton humour ;) . Merci **Justine Criquet** pour les nombreux débats sur des sujets divers et ta bienveillance. Merci **David Dumoulin** pour tes conseils, professionnels et personnels, et les coups de mains pour le terrain. Merci **Vincent Carlucci** pour ton énorme aide sur la fin du suivi, des allers-retours sur la *Marque*, l'appui pour la gestion de la station et l'analyse des échantillons. Merci **Véronique Alaimo** pour les analyses des anions, merci **Jérémy Gaillard** pour l'aide et ta disponibilité pour la fluo, merci **Viviane Blotiau** et **Jean-Pierre Verwaerde** pour l'aide lors de la construction du laboratoire, merci **Clémentine Burlin** pour les analyses HPLC-SEC, .... Merci à tous.



Une grande pensée pour les doctorants du LASIRE avec qui j'ai partagé feu le bureau des doctorants, **Henry**, **Junias**, **Wissam** et celui qui a dû me supporter le plus longtemps **Guillaume**, même si c'est surtout moi qui ai le plus subi pendant la fin de ta rédaction;). Merci également à **Luc** avec qui j'ai eu le plaisir d'organiser la fête de la science 2021, malgré le travail que cela a représenté. Surtout, je souhaite un « bon chance » aux doctorants qui ont rejoint l'équipe, **Morgan**, **Clervi**, **Mohamad** et évidemment à **Fayida**. Je te laisse les clés du labo et l'équipe de thèse de choc qui m'a accompagné, je sais que cela sera une réussite!

Merci également à mes deux stagiaires, **Anthony** et **Jérémy (2)**, pour votre bon travail et d'avoir réussi à me supporter durant ces quelques mois.

On peut se plaindre des formations imposées lors de la thèse, dont parfois la pertinence peut laisser songeur. Cependant, ce fut l'occasion de faire de superbes rencontres. Un grand coucou aux doctorants de mon groupe des *Doctoriales 2022* remportées avec brio, même si je n'ai toujours pas compris ce que vous faites. Surtout, un énorme merci à **Victor**, rencontre fortuite lors d'une formation L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X, et qui s'est révélée être salvatrice. Une thèse, c'est dur, mais c'est tout de suite plus abordable lorsque l'on peut se soutenir mutuellement. Malgré tes goûts bizarres (*Keeper v2*, bref), je pense que sans toi, il y aurait eu beaucoup plus de casses et je sais avoir trouvé un vrai ami. Gl & Hf pour ta fin de thèse!

Un énorme merci également à tous les copains des *Voôosges*, cette bande d'animaux. Merci de m'avoir écouté quand je vous soûlais avec mon sujet de thèse, et surtout de m'avoir accompagné lors de cette dernière année qui a bousculé tant de choses dans ma vie. Merci **Cajot**, **Pegli**, **Pleu**, **Pimpon**, **le Schmitt**, **Elie**, **Billie** et tous les autres. Il manque évidemment certaines personnes qui m'ont accompagné durant toutes ces années, à vous je souhaite bonne route, même si celle-ci ne sera pas la mienne. Enfin, un immense merci à toutes les personnes que j'ai pu rencontrer sur *Lille*, **Noa**, **Loan**, et bien sûr **Charlotte**. Merci pour toutes ces soirées, et je sais que la fin de ma thèse ne nous séparera pas;).

Et pour finir, évidemment, un grand merci à ma famille, à mes parents, et à mon petit frère. Bon courage pour tes études, profite en bien mais termine les plus rapidement que moi, dix ans, c'est long :). Je sais que tu vas tout casser!





# Table des matières

Résumé / Abstract	219
Remerciements	7
<b>Introduction générale</b>	<b>21</b>
<b>I État de l'art</b>	<b>25</b>
<b>1 La matière organique dissoute</b>	<b>25</b>
1.1 Définitions et généralités sur la matière organique . . . . .	25
1.2 Les sources de matières organiques dissoutes . . . . .	27
1.2.1 La matière organique dissoute naturelle . . . . .	28
1.2.2 La matière organique dissoute anthropique . . . . .	29
1.3 Composition de la matière organique . . . . .	30
1.4 Les techniques d'analyses de la matière organique dissoute . . . . .	32
<b>2 La spectroscopie de fluorescence</b>	<b>36</b>
2.1 Généralités . . . . .	36
2.1.1 Principe de la fluorescence . . . . .	36
2.1.2 Paramètres de fluorescence . . . . .	39
2.2 Fonctionnement d'un spectrofluorimètre . . . . .	40
2.3 Facteurs impactant la fluorescence . . . . .	42
2.3.1 Quenching et effet d'écran . . . . .	42
2.3.2 Paramètres environnementaux . . . . .	43
<b>3 Fluorescence et matière organique dissoute</b>	<b>44</b>
3.1 Les fluorophores . . . . .	45
3.1.1 Les substances protéiniques . . . . .	45
3.1.2 Les substances humiques . . . . .	48
3.2 Application aux environnements aquatiques . . . . .	48
3.2.1 Cas d'études de l'utilisation de la fluorescence pour le suivi de la matière organique . . . . .	50
3.2.2 Compréhension du milieu naturel : le cas des rivières . . . . .	51
3.2.3 Dynamique de la matière organique dissoute et intérêts de la mesure haute fréquence . . . . .	53
<b>4 Conclusion</b>	<b>54</b>

<b>II</b>	<b>Matériel, méthodes et site d'étude</b>	<b>57</b>
1	Site d'étude : la <i>Marque Rivière</i>	58
2	Stratégie de suivi de la qualité de l'eau	59
2.1	Le laboratoire mobile . . . . .	59
2.2	Campagnes de prélèvement et suivis complémentaires . . . . .	65
3	Matériel et méthodes	67
3.1	Sonde multiparamètre <i>Manta+35</i> . . . . .	67
3.1.1	Caractérisation des sondes de fluorescence . . . . .	68
3.2	Matériels de mesure en laboratoire . . . . .	76
3.2.1	Analyseur de carbone organique dissous . . . . .	76
3.2.2	Spectromètre UV-Visible . . . . .	77
3.2.3	Spectromètre de fluorescence 3D . . . . .	77
3.2.4	Chromatographie ionique . . . . .	78
4	Conclusion	78
<b>III</b>	<b>Algorithme de prélèvement optimisé</b>	<b>81</b>
1	Avant-propos	81
2	Article : <i>Optimising punctual water sampling with an on-the-fly algorithm based on multiparameter high-frequency measurements</i>	82
2.1	Introduction . . . . .	82
2.2	Material and methods . . . . .	84
2.2.1	Study site . . . . .	84
2.2.2	High frequency monitoring set up . . . . .	84
2.2.3	Sampling methodology . . . . .	85
2.2.4	Performance control . . . . .	87
2.3	Results and discussion . . . . .	88
2.3.1	Overview of the experimental dataset acquired . . . . .	88
2.3.2	Optimisation of the OSA . . . . .	89
2.3.3	Application of the SOA to a monitoring campaign . . . . .	92
2.3.4	OSA limitation . . . . .	93
2.4	Conclusion . . . . .	94
2.5	Declaration of Competing Interest . . . . .	94
2.6	Acknowledgments . . . . .	94

<b>3</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>95</b>
<b>IV</b>	<b>Fonctionnement biogéochimique de la <i>Marque Rivière</i>, de la saison à la journée</b>	<b>99</b>
<b>1</b>	<b>Avant-propos</b>	<b>99</b>
<b>2</b>	<b>Analyse descriptive des données haute fréquence</b>	<b>100</b>
2.1	Conditions météorologiques . . . . .	100
2.1.1	Température . . . . .	100
2.1.2	Pluviométrie et hydrologie . . . . .	103
2.2	Turbidité . . . . .	106
2.3	Dioxygène dissous et pH . . . . .	113
2.4	Conductivité . . . . .	117
2.5	CDOM et tryptophane . . . . .	118
<b>3</b>	<b>Analyse globale multiparamétrique</b>	<b>124</b>
3.1	Analyse en Composante Principale (ACP) . . . . .	125
3.2	Analyse par regroupement de données ( <i>clustering</i> ) . . . . .	136
<b>4</b>	<b>Etat écologique de la <i>Marque Rivière</i> défini par la DCE et basé sur le suivi haute fréquence</b>	<b>137</b>
<b>5</b>	<b>Conclusion et perspectives</b>	<b>138</b>
<b>V</b>	<b>Dynamique de la matière organique au sein de la <i>Marque Rivière</i></b>	<b>143</b>
<b>1</b>	<b>Avant-propos</b>	<b>143</b>
<b>2</b>	<b>Apports des traceurs inorganiques anioniques</b>	<b>144</b>
<b>3</b>	<b>Comportement de la MOD au travers du carbone organique dissous et de l'absorbance moléculaire</b>	<b>151</b>
<b>4</b>	<b>Apport de la spectroscopie de fluorescence pour la caractérisation de la MOD</b>	<b>154</b>
4.1	Principe de l'analyse et pré-traitement . . . . .	154
4.2	Indice de fluorescence . . . . .	156
4.3	Méthode <i>peak picking</i> . . . . .	160
4.4	Traitement PARAFAC . . . . .	163
<b>5</b>	<b>Évolution de la qualité de la MOD dans la <i>Marque Rivière</i></b>	<b>170</b>

5.1	Approche globale . . . . .	170
5.2	Focus sur les évènements pluvieux . . . . .	179
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>184</b>
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>187</b>
	<b>Annexes</b>	<b>210</b>
<b>A</b>	<b>Définitions et méthodes de calculs métrologiques</b>	<b>210</b>
A.1	Définitions . . . . .	210
A.2	Méthode de calcul : . . . . .	210
	<b>Annexes</b>	<b>213</b>
<b>B</b>	<b>Supplementary information</b>	<b>213</b>
B.1	Map of the site . . . . .	213
B.2	First campaign results . . . . .	214
B.3	OSA performance during the campaign . . . . .	215
B.4	Checking and optimizing the <i>msv</i> . . . . .	215
	<b>Résumé / Abstract</b>	<b>219</b>

## Liste des figures

1	Distribution de la matière organique. . . . .	26
2	Mécanismes de formation des substances humiques. . . . .	32
3	Structure hypothétique des substances humiques. . . . .	33
4	Composition de la matière organique dissoute. . . . .	34
5	Groupes optique de la matière organique dissoute. . . . .	35
6	Diagramme de JABLONSKI. . . . .	36
7	Méthode de fluorescence. . . . .	38
8	Fonctionnement d'un spectrofluorimètre de fluorescence. . . . .	41
9	Acides aminés fluorescents. . . . .	46
10	Groupement phénol et indole. . . . .	47
11	Structure moléculaire des tannins. . . . .	47
12	Structure moléculaire des substances humiques. . . . .	49
13	Carte du site d'étude . . . . .	59
14	Laboratoire mobile du LASIRE. . . . .	60
15	Cellule à débordement en fonctionnement avec l'incorporation de la sonde multiparamètre . . . . .	61
16	Préleveur-filtreur automatique FILEAU . . . . .	62
17	Vue schématique du laboratoire mobile . . . . .	64
18	Identification des sites de prélèvement. . . . .	66
19	Droites d'étalonnages des sondes CDOM et tryptophane . . . . .	69
20	Effets de la température sur les sondes de fluorescence . . . . .	73
21	Evolution du taux d'extinction de la fluorescence par la turbidité . . . . .	74
22	Performance du module de correction de la turbidité . . . . .	75
23	Schematic view of the OSA . . . . .	87
24	Set of data recorded by the multiprobe and used for OSA optimisation. . . . .	89
25	Comparison between the different sampling methods : OSA, fixed step (StepS) and random (RandS). . . . .	90
26	Three examples of the OSA response . . . . .	92
27	Température de la <i>Marque Rivière</i> et de l'air. . . . .	100
28	Comparaison entre les températures moyennes journalières de l'eau et de l'air. . . . .	101
29	Variations journalières de la température. . . . .	102
30	Régime pluviométrique 2021 / 2022 . . . . .	103
31	Précipitations cumulées par mois à <i>Villeneuve d'Ascq</i> . . . . .	104
32	Comparaison entre les mesures de débits et la mesure de la hauteur d'eau. . . . .	105
33	Relation entre la hauteur d'eau au LM et le débit mesuré à <i>Bouvines</i> . . . . .	106
34	Discrimination des périodes de « temps sec » et de « temps de pluie » en fonction du débit. . . . .	107



35	Données haute fréquence de turbidité . . . . .	108
36	Variations de la turbidité sur des périodes de fonctionnement « normales » de la rivière . . . . .	109
37	Profils journaliers moyens par temps sec des paramètres suivis en haute fréquence au LM. . . . .	110
38	Impacts de différents évènements pluvieux sur la turbidité . . . . .	111
39	Exemples d'évolutions brutales de la turbidité lors du suivi . . . . .	112
40	Données haute fréquence du dioxygène dissous et du pH . . . . .	114
41	Variations journalières de la saturation en dioxygène dissous, en pH et en température . . . . .	115
42	Variation du dioxygène dissous et du pH sur deux évènements pluvieux . . . . .	116
43	Évolution de la conductivité mesurée au sein du laboratoire mobile . . . . .	117
44	Conductivité mesurée au laboratoire mobile et débit d'entrée de la station d'épuration de <i>Villeneuve d'Ascq</i> . Les données de la station d'épuration des eaux usées (STEU) sont avancées de 4 heures pour compenser le décalage spatial . . . . .	118
45	Suivi de la conductivité lors de deux évènements pluvieux . . . . .	119
46	Données de la sonde CDOM . . . . .	120
47	Données de la sonde tryptophane . . . . .	121
48	Variations journalières de la CDOM . . . . .	122
49	Évolution du signal CDOM et de la température au sein de la STEU de VA . . . . .	123
50	Variations journalières du tryptophane . . . . .	124
51	Evolution de la CDOM et du tryptophane sur deux évènements pluvieux avec une forte augmentation de turbidité . . . . .	125
52	Répartition des paramètres initiaux sur les deux premières composantes principales des données HF. . . . .	126
53	Répartition des paramètres initiaux sur les composantes principales 3 et 4 des données HF. . . . .	128
54	Comparaison des deux premières composantes principales sur 2 temps secs différents . . . . .	130
55	Comparaison des deux premières composantes principales sur 2 évènements pluvieux . . . . .	131
56	Comparaison des deux premières composantes principales sur 3 évènements pluvieux consécutifs de décembre 2021. . . . .	133
57	Compilation des différents évènements d'augmentation de la turbidité . . . . .	134
58	Matrice de corrélation des congruences de <i>Tucker</i> sur les différents évènements d'augmentation de la turbidité . . . . .	135
59	Clustering sur les données haute fréquence . . . . .	137
60	Comparaison des CP1 et CP2 de l'ACP globale en identifiant les clusters déterminés par l'algorithme <i>K-Means</i> . . . . .	138
61	Évolution de l'état écologique de la <i>MR</i> en fonction de la classification DCE sur les valeurs du dioxygène dissous . . . . .	139

62	Répartition du nombre de prélèvements et du nombre de mesures haute fréquence réalisés mensuellement . . . . .	144
63	Boxplot des concentrations en chlorure et sulfate mesurées sur les différents sites d'études . . . . .	145
64	Concentrations en sulfate en fonction de la concentration en chlorure sur les échantillons prélevés par le système OSA. . . . .	146
65	Rapport chlorure / sulfate projeté sur les données haute fréquence . . . . .	147
66	Rapport chlorure / sulfate sur les différents points d'intérêts. . . . .	148
67	Comparaison des teneurs en nitrate avec celles en phosphate sur les échantillons prélevés par l'OSA . . . . .	149
68	Concentrations moyennes mensuelles pour les nitrate et les phosphate. . . . .	150
69	Concentrations en phosphate et en nitrate sur les prélèvements réalisés en amont du laboratoire mobile . . . . .	151
70	Classement de la <i>Marque Rivière</i> par la DCE par mois en fonction de la concentration en carbone organique dissous. . . . .	152
71	Distribution des données $SUVA_{254}$ . . . . .	153
72	Valeurs du rapport $SUVA_{254}$ présentées en fonction du site d'étude. . . . .	154
73	Intensité de la diffusion <i>Raman</i> du premier ordre mesurée sur les deux spectrofluorimètres en fonction de la longueur d'onde d'émission . . . . .	155
74	Indices de fluorescence sur les échantillons collectés pendant le suivi . . . . .	160
75	Massifs de fluorescence décrits dans la littérature sur les échantillons collectés pendant le suivi exprimés en <i>raman unit (r.u.)</i> . . . . .	162
76	Profils des composés en excitation et en émission issus du modèle PARAFAC global. . . . .	164
77	Composés PARAFAC issus des échantillons collectés pendant le suivi. . . . .	165
78	Représentation des composés PARAFAC sur le fluorolog . . . . .	166
79	Profils des composés en excitation et en émission issus du modèle <i>parallel factor analysis</i> (PARAFAC) calculé sur les échantillons du fluorolog. . . . .	167
80	Matrice de corrélation entre les composés PARAFAC et les massifs de fluorescence classique dans la littérature. . . . .	168
81	Matrice de corrélation des différents paramètres mesurés sur les échantillons. . .	171
82	Répartition des paramètres initiaux sur les deux premières composantes principales.	173
83	Répartition des paramètres initiaux sur les composantes principales 3 et 4. . . .	175
84	Répartition des échantillons sur les 4 <i>clusters</i> . . . . .	176
85	Répartition des différents <i>clusters</i> selon un aspect temporel pour le graphique A et sur les composantes principales 1 et 3 pour le graphique B. . . . .	178
86	Visualisation de la nature des échantillons collectés via l'OSA lors d'un événement pluvieux. . . . .	180
87	Évolution de la CP4 lors d'un évènement de lessivage . . . . .	181
88	Données haute fréquence de la conductivité pour la précipitation du 17 au 22 juin 2021. . . . .	182

89	Évolution des concentrations des massifs c1 et c5 au cours de l'évènement pluvieux.	183
90	Map of the site . . . . .	213
91	First campaign results . . . . .	214
92	Parameter correlation between the original high frequency dataset rebuilt from the samples . . . . .	215
93	PCA self-correlation, <i>i.e.</i> Tucker congruence coefficient between the original high frequency dataset and the dataset rebuilt from the samples . . . . .	215
94	Pearson correlation coefficient between the raw data and the rebuilt data for different values of the <b>msv</b> . . . . .	216
95	Values of the <i>msv</i> for the seven parameters. . . . .	216

## Liste des tableaux

1	Définition des pics de fluorescence décrit dans la littérature. . . . .	45
2	Modules de sécurité assurant le bon fonctionnement du LM. . . . .	63
3	Caractéristiques des capteurs de la sonde Manta+35 . . . . .	68
4	Données de la caractérisation de la performance du capteur CDOM et traitement statistique. . . . .	70
5	Données de la caractérisation de la performance du capteur tryptophane et traitement statistique. . . . .	71
6	Variance expliquée par les différentes composantes principales. . . . .	125
7	Indices de fluorescence et leurs définitions adaptés de COBLE, LEAD et al. (2014a).157	
8	Valeurs statistiques des indices de fluorescence. . . . .	157
9	Maxima d'excitation et d'émission pour les différents composés identifiés par le biais du modèle PARAFAC. . . . .	166
10	Corrélation entre les massifs PARAFAC, la température et le dioxygène . . . . .	171
11	Corrélation entre les massifs PARAFAC, la CDOM et le tryptophane . . . . .	172
12	Variance expliquées et cumulée issue de l'analyse des échantillons. . . . .	173



# Introduction générale

Les dernières décennies ont vu naître une prise de conscience des scientifiques et des citoyens des effets des pressions anthropiques sur les écosystèmes, effets exacerbés par le changement climatique qui semble être actuellement plus brutal que prévu. Ces impacts sont constatés sur de nombreux milieux naturels, dont les écosystèmes aquatiques. Les effets sont multiples, en termes de quantité d'eau disponible mais également en termes de qualité, ces deux facteurs entraînant de fortes tensions écologiques, politiques ou encore économiques. Au vu de ces problématiques, de nombreux efforts et actions sont mis en place. Parmi eux, l'instauration au niveau européen de la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE et 2006/118/CE) (CE) visant à définir des normes de qualités environnementales pour les milieux, ainsi que des objectifs d'atteinte du bon état des masses d'eau. La mise en place de ces réglementations permet un suivi de l'évolution des écosystèmes et un meilleur contrôle des activités humaines, dans un objectif d'amélioration des milieux et de reconquête de la ressource.

Le suivi et la caractérisation des milieux aquatiques présentent cependant des difficultés majeures, de par la multiplicité des sources de perturbation et la nature de ces écosystèmes. Les activités anthropiques ont multiplié les substances potentiellement nocives et facilité leurs transports jusque dans les masses d'eau. Le développement constant des méthodes d'analyses permet de caractériser de plus en plus de composés à des niveaux de concentrations toujours plus bas, révélant de nouvelles problématiques et interrogeant sur leur dangerosité. La manière d'aborder le suivi des milieux a également évolué avec des problématiques très spécifiques sur les événements extrêmes de courtes durées, de plus en plus fréquemment observés et en lien avec l'urbanisation, le développement de l'agriculture intensive et le changement climatique. Les périodes de fortes précipitations entraînent des lessivages importants et brutaux de surfaces de plus en plus anthropisées, acheminant de la matière potentiellement nocive (poussières de route, sols chargés en pesticides . . . ) pour la qualité du milieu. Autre exemple : les étiages intenses et prolongés conduisent à des effets de concentration de certains polluants sur les milieux, pouvant mener à des phénomènes d'eutrophisations extrêmes et dangereux pour la chaîne trophique et le bon état du milieu. Il est également question de façon de plus en plus récurrente d'assec dont les conséquences sur le milieu sont encore peu étudiées.

Inscrit autour de ces problématiques, le projet nommé SUMO pour « Développement d'outils pour le suivi de la matière organique dans le bassin *Artois-Picardie* », cofinancé par l'*Agence de l'Eau Artois-Picardie* et *La Région des Hauts de France*, se propose de développer et de mettre en place de nouvelles méthodes de suivi pour étudier l'une des problématiques de pression des milieux, à savoir la matière organique (MO). En effet, cette dernière peut en fonction de sa qualité et quantité, impacter de manière importante le bon fonctionnement des eaux de surface. Parmi ces effets, la dégradation de cette MO conduit à des périodes de fortes hypoxies voire d'anoxies des milieux, entraînant des épisodes de mortalité, notamment piscicoles. De par sa nature très diverse et complexe, la MO est cependant difficile à analyser, compliquant les éva-

luations de ses sources et de ses effets sur les milieux. De plus, les apports de MO sont fortement impactés par les précipitations, ainsi que par la nature et la gestion des eaux du bassin versant du cours d'eau. Ainsi, les quantités et qualités de MO peuvent varier très significativement en fonction de la météorologie, mais également en fonction des activités humaines, notamment liées à l'agriculture et au petit cycle de l'eau.

Ainsi, l'enjeu premier de cette thèse est de développer une stratégie permettant de suivre et de caractériser la MO dans les cours d'eau, et ce pour différents types d'événements. Des solutions techniques ont ensuite été imaginées pour être finalement déployées sur la *Marque Rivière à Hem*, afin d'y réaliser un suivi d'une année. L'une des particularités du système mis en place est la réalisation d'un échantillonnage automatique et dynamique par rapport aux modifications de la qualité observée du milieu, piloté par des mesures physico-chimiques haute fréquence. En effet, il existe actuellement une réelle difficulté pour le suivi environnemental de représenter de manière fidèle des milieux hautement dynamiques, évoquée par de nombreuses études (MEYER et al. 2021 ; PINIEWSKI et al. 2019). Dans le cadre de ces travaux, une attention particulière est portée sur la variabilité temporelle des eaux suivies. L'objectif premier de cette démarche est de mieux comprendre les variations de qualité de l'eau sur des périodes courtes mais fortement impactées par divers processus (impacts anthropiques, orages, blooms, ...). Il a alors été possible de suivre les variations de cette MO sur différentes échelles temporelles, d'horaire à saisonnier, de tracer certaines sources de MO et d'évaluer l'impact d'événements brefs sur le fonctionnement de la rivière. Divisée en 5 chapitres, cette thèse s'organise de la façon suivante :

Le **Chapitre 1** est consacré à la présentation de la MO au sein des milieux aquatiques. Il reprend les différentes définitions, sources et méthodes de classifications de la matière organique dissoute (MOD), tout en présentant ses impacts sur le milieu. Ce chapitre présente également le fonctionnement des analyses par fluorescence, qui constituent ici la méthode analytique préférentielle pour l'étude de la MOD. Enfin, il présente les différents types de matière organique dissoute fluorescente (MODF) et revient sur l'utilisation des analyses par fluorescence pour caractériser la MODF au sein des environnements aquatiques.

Le **Chapitre 2** porte sur la stratégie opérationnelle mise en place pour ce projet et les outils utilisés pour sa réalisation. Il présente tout d'abord le site d'étude choisi, la *Marque Rivière (MR)* (59). Ensuite, ce chapitre décrit la mise en place du suivi en ligne depuis sa conception jusqu'à sa réalisation. Enfin, il détaille les différents instruments de mesure utilisés pour ce projet, des appareillages de terrain à ceux de laboratoire.

Le **Chapitre 3** est consacré à l'algorithme de prélèvement optimisé développé dans le cadre de ce projet. Il est constitué de la publication valorisant ces travaux publiés dans le journal *Water Research*, présentée en anglais. Cet outil est l'une des clés de la stratégie opérationnelle du projet SUMO et présente une manière novatrice d'utiliser les données issues de la mesure haute fréquence *en ligne* pour piloter en temps réel un système d'échantillonnage.

Le **Chapitre 4** présente de manière détaillée les données d'une année de mesures haute fré-

quence effectuées au sein du laboratoire mobile. Il se propose de décrire l'évolution des différents paramètres mesurés afin de comprendre leur variation avec une approche court et long terme. La dynamique de la *MR* y est présentée, notamment par l'étude approfondie d'événements spécifiques et de la contribution de rejets en amont proches du site d'étude.

Enfin, le **Chapitre 5** se concentre sur l'analyse des échantillons collectés lors de la campagne de suivi sur la *MR*. Basé sur la contextualisation et la compréhension des données haute fréquence, il aborde les variations observées de la MOD ainsi que d'autres paramètres clés. De ces observations, une discussion explore des pistes sur les sources et le comportement de cette MOD.





# Chapitre I

## État de l'art

### 1 La matière organique dissoute

#### 1.1 Définitions et généralités sur la matière organique

La MO est ubiquiste dans l'ensemble des environnements de la planète. Elle peut être divisée en deux parties distinctes selon qu'elle soit vivante ou non. La première regroupe l'ensemble des organismes vivants présents dans l'environnement, où chaque maillon de la chaîne trophique représente un stock de MO consommable par le maillon supérieur, principalement par prédation et broutage. La seconde représente les molécules issues de la dégradation chimique et biologique de ces mêmes êtres vivants, mais également de tous les procédés entraînant une perte de MO (excrétion, sécrétion, exsudation, etc) (FINDLAY et SINSABAUGH 2003). C'est cette dernière catégorie qui sera principalement à l'étude dans cette thèse.

Il existe une grande variabilité dans l'origine de la MO, ce qui entraîne un mélange hétérogène, complexe et réactif de composés (FILELLA 2009). Il s'agit principalement de macromolécules caractérisées par leur diversité : elles possèdent une grande plage de taille et poids moléculaire, de 100 à 100 000 Da (CROUÉ et al. 2003) et sont principalement constituées de carbone. En plus de leur structure, les molécules composant la MO comportent une importante variété de réactivité biogéochimique. Son interaction avec l'environnement peut donc se faire à des échelles diverses, que ce soit en terme de compartiment impacté ou en terme de degré d'influence. Il est donc nécessaire aujourd'hui de prendre en compte la MO pour caractériser un environnement dans son ensemble et comprendre les réactions qui y ont lieu.

La grande diversité de la MO entraîne une nécessité de la diviser en plusieurs catégories afin de pouvoir l'étudier. Ainsi, la MO a été divisée en deux fractions principales : la MOD et la matière organique particulaire (MOP). Cette séparation est définie à partir d'un seuil de coupure compris entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 0,7  $\mu\text{m}$  basée sur une étape de filtration. Le seuil à 0,45  $\mu\text{m}$  est souvent adopté par les laboratoires mais le seuil à 0,7  $\mu\text{m}$  est caractéristique de l'utilisation des membranes en fibre de verre, souvent utilisées pour séparer la MOD (qui se retrouve dans le filtrat) de la MOP (retenue dans le rétentat ou qui forme un dépôt, voir un gel sur le filtre) (AIKEN, HSU-KIM et RYAN 2011). Il existe de nombreuses interactions entre ces deux fractions, dépendantes des paramètres environnementaux mais également de la MO elle-même. Parmi ces interactions, il est possible de citer les mécanismes de dissolution ou d'agrégation, les phénomènes d'adsorption et de désorption, les réactions photochimiques ou encore l'activité biologique (HE et al. 2016). Au sein de ces deux catégories, de nombreuses classes de MO viennent préciser cette dissociation en fonction de la taille moyenne des substances. Une liste plus exhaustive des sous catégories de la MO est représentée figure 1 page suivante (DOCTER

et al. 2015).

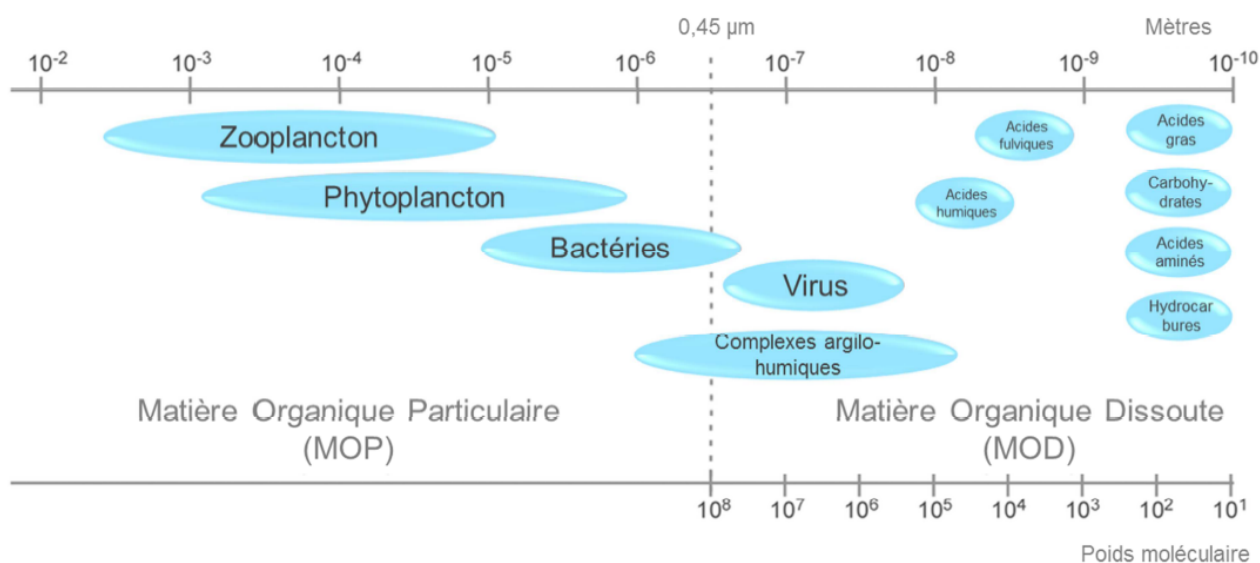


FIGURE 1 – Distribution de la matière organique en fonction de sa taille ((COQUILLE 2017) adaptée de DOCTER et al. (2015)).

La MOD est la principale forme de carbone organique ( $C_{org}$ ) dans les environnements aquatiques (FINDLAY et SINSABAUGH 2003; OGAWA et TANOUÉ 2003). La quantité de carbone organique dissous (COD) dans l'environnement aquatique (estimée à quelques centaines de Pg de carbone) est équivalente à la quantité de  $CO_2$  présente dans l'atmosphère, ce qui en fait un important réservoir de carbone plus ou moins réduit (HEDGES 1992). Ce sont les fleuves et les rivières qui transportent majoritairement la MOD vers l'océan (RAYMOND et BAUER 2000). Les flux exportés vers l'océan par les rivières et les fleuves sont estimés entre 0,2 et 0,4 PgCan<sup>-1</sup> dont 60 % en moyenne sous forme de COD (FINDLAY et SINSABAUGH 2003; HEDGES, KEIL et BENNER 1997; CAI 2011).

Dans un contexte de changement climatique, ces équilibres peuvent être amenés à évoluer. La multiplication des phénomènes de précipitations intenses, les périodes de sécheresse de plus en plus longues et l'acidification des océans entraînent des forçages de différentes intensités dans l'espace et dans le temps (YANG et al. 2015). Des exemples d'impacts ont par ailleurs déjà été observés, comme dans les rivières au Royaume Uni où la concentration en COD a augmenté de 65 % en l'espace de 12 ans (FREEMAN et al. 2001). Certaines études proposent également des simulations du changement climatique (CC) avec pour conséquence des augmentations de la concentration en COD dans les eaux de surface (FUTTER et al. 2009; HEJZLAR et al. 2003). Le CC aura également des impacts sur les procédés de traitement des eaux, notamment pour l'eau potable, où un changement de la quantité et de la composition de la MOD au niveau de la ressource est à prévoir (RITSON et al. 2014).

La MOD exerce un forçage sur de nombreuses réactions biogéochimiques au sein de l'environnement. Cet effet diffère en fonction du type de molécules en présence, de leur concentration mais également de l'écosystème lui-même. La MOD peut ainsi influencer les caractéristiques

physico-chimiques du milieu telles que le pH par la captation de protons (BAKER, TIPPING et al. 2008) ou la profondeur de la zone photique, impactant ainsi la qualité de la lumière pénétrant le milieu en absorbant une partie du rayonnement incident (BELZILE et al. 2006). La réduction de la zone photique entraîne une modification de la distribution de la chaleur, modifiant la stratification du milieu et impactant la production primaire, les réactions photochimiques ou encore la distribution en oxygène (FINDLAY et SINSABAUGH 2003).

Elle peut également interagir avec les autres substances chimiques présentes dans l'environnement, influençant leurs mobilités, disponibilités et réactivités, notamment par des mécanismes d'adsorptions et de complexations (HAITZER et al. 1998 ; SANTSCHI, LENHART et HONEYMAN 1997). La MOD peut modifier la biodisponibilité de certains nutriments et micronutriments au sein de la colonne d'eau, notamment par la chélation d'ions métalliques tels que le fer, le cuivre et le zinc en favorisant leur dissolution (FINDLAY et SINSABAUGH 2003). Les complexes ainsi formés vont également modifier les propriétés de la MO (AIKEN, HSU-KIM et RYAN 2011 ; BERGAMASCHI et al. 2012 ; HIROSE 2007 ; JIANG et al. 2017). Ces interactions vont être dépendantes de la MO mais également du cation métallique en présence (CÂRSTEA et al. 2012). Par exemple, le cuivre va facilement former des complexes organiques, là où le cadmium n'a que peu d'affinité avec la MO, notamment en présence de chlorure (CROUÉ et al. 2003 ; HE et al. 2016). La MO peut également venir diminuer la toxicité de certains métaux à la suite de leur chélation (cuivre, aluminium, mercure, ...). De la même manière, la MOD peut réagir avec des polluants organiques influençant leur mobilité ou leur disponibilité. Enfin, elle peut être associée à des colloïdes inorganiques et/ou organiques en influençant leurs propriétés de surface et modifiant leur stabilité. Cette association peut jouer un rôle important sur le transport et les phénomènes de sorption de certains éléments (PHILIPPE et SCHAUMANN 2014).

## 1.2 Les sources de matières organiques dissoutes

La MOD est omniprésente dans l'environnement et est composée de substances diverses tant sur le plan structurel que sur le plan réactif. Cette richesse moléculaire s'explique en grande partie par les origines diverses de cette matière carbonée (HUDSON, BAKER et REYNOLDS 2007). Il existe plusieurs manières de classer ces différentes sources, notamment par une approche allochtone et autochtone vis-à-vis d'un milieu donné ou encore par leur origine naturelle ou anthropique. Il est intéressant de se pencher sur ces différentes approches de classement de la MOD pour en comprendre la complexité et les limites de telles démarches. De plus, les sources sont désignées par rapport à un référentiel spécifique. Ainsi, les rivières représentent une source de MOD pour les océans, et la MOD des rivières est elle-même issue de différentes origines. Dans le cadre de cette étude, ce sont les sources de MOD au sein des rivières qui seront considérées.

### 1.2.1 La matière organique dissoute naturelle

**Origine allochtone** Parmi la MOD d'origine naturelle présente dans les rivières, une partie importante provient d'apports extérieurs : il s'agit de la partie allochtone (ou pédogénique). Cette fraction est définie comme l'ensemble des composés acheminés dans l'écosystème étudié. Les apports de cette matière sont principalement contrôlés par les conditions climatiques et hydrologiques. En effet, c'est principalement lors des précipitations que les différentes molécules sont transportées vers le milieu aquatique. Le lessivage des sols et des végétaux constitue le principal mécanisme apportant de la MO dans les rivières (LUDWIG, PROBST et KEMPE 1996). Ces apports sont donc soumis tout d'abord aux conditions hydrologiques mais également à la morphologie des terres avoisinantes. Cette fraction provient principalement de la décomposition de microorganismes et des plantes supérieures, ainsi que de substances diverses issues du sol (LABANOWSKI 2004). Ces molécules ont pour la plupart subi de nombreuses réactions biogéochimiques avant leur arrivée dans les rivières. Ainsi, ces substances sont sujettes à des réactions d'humification (polyaddition, polycondensation, polymérisation), mais également à une dégradation par des organismes hétérotrophes. Ces transformations entraînent, tout au long du transport de la MOD, une diminution des composés de hauts poids moléculaires et une augmentation des composés de faibles poids moléculaires (FINDLAY et SINSABAUGH 2003). Il résulte de ces différentes réactions une MOD majoritairement réfractaire, c'est-à-dire moins sensible aux dégradations chimiques et biologiques (HEDGES, KEIL et BENNER 1997 ; PEREIRA-DEROME 2016 ; VACHER 2004). De plus, cette MOD possède également une signature élémentaire différente de celle autochtone, avec notamment un déficit en azote et en phosphore. Pour autant, cette MOD allochtone peut représenter une source d'azote, de phosphore et de soufre dans certains milieux (FINDLAY et SINSABAUGH 2003).

**Origine autochtone** La seconde source principale de MOD naturelle dans les rivières est celle conceptuellement opposée aux apports allochtones : les apports autochtones (ou aquagénique). Il s'agit de la fraction de la MOD produite directement à l'intérieur du système aquatique. Cette production peut prendre la forme de la transformation de la MO dissoute et particulaire allochtone mais également d'une production *in situ* de MOD. L'activité biologique est en grande partie responsable de ces différentes transformations. Les algues, les microalgues (majoritairement le phytoplancton) et les macrophytes sont les principaux groupes acteurs du cycle de la MOD dans les rivières et cela par un ensemble de mécanismes allant de la croissance de ces organismes jusqu'à après leur mort. Tout au long de la vie de ces organismes, la MOD peut être relarguée par des mécanismes tels que le relargage extracellulaire ou les excréctions. Ils produisent ainsi par le biais de divers procédés de la MO comme la photosynthèse qui est le processus permettant aux organismes de synthétiser de la MO à partir de l'énergie lumineuse. La photosynthèse est donc principalement contrôlée par la quantité et la qualité de la lumière disponible au sein du milieu, entraînant une augmentation de 40 % de la production de COD durant la journée (FINDLAY et SINSABAUGH 2003). Lors de la mort de ces organismes, par sénescence ou prédation, leurs cellules sont relarguées sous la forme de MOD ou de détritus

particulaires (FINDLAY et SINSABAUGH 2003). L'ensemble de cette MO est considéré comme très réactif au sein du milieu, principalement en raison de sa grande biodisponibilité. Elle pourra alors être utilisée comme substrat par d'autres organismes (HEJZLAR et al. 2003) et notamment les bactéries hétérotrophes à hauteur de 46 % (BENNER et BIDDANDA 1998 ; FOX et al. 2018).

### 1.2.2 La matière organique dissoute anthropique

Les sources de MOD présentes dans l'environnement sont rarement uniquement d'origine naturelle. En effet, les activités anthropiques influent de manière directe ou indirecte sur ces sources, modifiant aussi bien la composition que la quantité de MOD présente dans le milieu.

L'impact indirect des activités humaines peut notamment être la modification de l'environnement influençant le régime des apports hydrologiques. Une forte urbanisation peut par exemple diminuer la perméabilité des sols, entraînant des écoulements plus importants et plus rapides. La nature de la MOD captée lors du ruissellement sera alors différente de celle provenant d'environnements non anthropisés et dépendra alors des activités environnantes.

C'est en partie cette grande diversité d'activités qui rend la caractérisation de la MOD anthropique difficile. Son impact sur le milieu sera donc très variable en fonction du type de MOD produite et de l'environnement (EL-NAHHAL 2019 ; MATAR 2012 ; MENG et al. 2013). En première approximation, ces apports de MO vont être fonction de la pression anthropique du bassin versant relatif au milieu aquatique (LIU, DU et al. 2020).

Certaines infrastructures sont plus à même d'apporter dans l'environnement aquatique de la MOD. La très grande majorité des STEU rejettent leurs effluents directement dans les rivières et fleuves. Leurs apports en termes de qualité et de quantité de MOD vont également dépendre des débits que les STEU ont à traiter mais également du type de traitement au sein de ces stations. Les décharges sont également une véritable source de MO pour les cours d'eaux, laissant sur des périodes très longues des MO en décomposition (LABANOWSKI 2004 ; SEO et al. 2007). Les activités agricoles amènent également une très grande quantité de MO par divers procédés (GRAEBER, GELBRECHT et al. 2012 ; ROYER et DAVID 2005). Les produits utilisés tels que les amendements, les engrais ou les pesticides viennent directement impacter l'environnement et de manière très variable dans le temps et l'espace. De plus, les productions agricoles et l'élevage sont par nature source de MO. Ainsi, toutes ces MO peuvent exercer une forte pression sur les écosystèmes aquatiques, pouvant causer d'importants phénomènes d'eutrophisation des cours d'eau et modifiant la chaîne trophique en favorisant le développement d'espèces opportunistes (ANDERSON, GLIBERT et BURKHOLDER 2002). Sa composition diffère également des substances pédogéniques naturelles avec une grande partie de MOD hydrophile, un degré d'aromaticité plus faible et une teneur plus élevée en structure protéique (PERNET-COUDRIER et al. 2011).

### 1.3 Composition de la matière organique

Il existe donc tout un ensemble de sources diverses et variées pour la MOD dans l'environnement. De cette diversité découle une grande richesse moléculaire. Ainsi la composition de la MOD dépend notamment de son origine et des réactions auxquelles elle a été exposée. Il résulte de ce mélange hétérogène une réelle difficulté analytique pour la caractérisation de la MOD (FILELLA 2009). Cette complexité a par ailleurs contribué à la dénomination de la composition de la MOD comme une « boîte noire » environnementale dans certaines publications (OGAWA et TANOUE 2003).

Lors de l'étude de la composition de la MOD, une première méthode est l'analyse élémentaire. La MOD est principalement composée de carbone avec une teneur massique comprise entre 45 et 50 % (MCDONALD et al. 2004). Ensuite viennent les autres éléments majoritaires que sont l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le soufre. L'étude de ces rapports élémentaires apporte des informations sur l'origine de la MO et ses caractéristiques. Dans certaines conditions, il est possible de déterminer par le biais de ces rapports : la saturation des chaînes de carbone ( $\frac{O}{C}$  et  $\frac{H}{C}$ ), la polarité des composés ( $N + \frac{O}{C}$ ), l'origine de la MOD ( $\frac{C}{H}$ ,  $\frac{C}{O}$ ,  $\frac{C}{N}$ , ou  $\frac{C}{S}$ ) ou encore les sources terrigène ou aquagénique ( $\frac{C}{N}$  ou  $\frac{C}{P}$ ). Par exemple, l'étude de GÜCKER et al. (2016) a montré que l'observation de l'évolution des rapports  $\frac{C}{N}$ ,  $\frac{C}{P}$  et  $\frac{N}{P}$  a permis d'observer l'impact des activités humaines sur la composition de la MOD en comparant des bassins versants anthropisés et naturels. Ainsi, les eaux influencées par de fortes activités agricoles présentent un ratio  $\frac{C}{P}$  plus faible que dans les eaux naturelles, là où les eaux influencées par une forte urbanisation présentent des rapports  $\frac{C}{P}$  et  $\frac{N}{P}$  plus importants et un rapport  $\frac{C}{N}$  plus faible que dans les eaux naturelles. Il est également possible, par analyse de composition élémentaire, d'obtenir des informations sur la biodisponibilité de la MO (SUN et al. 1997). Ainsi, les rapports  $\frac{H}{C}$  et  $\frac{N}{C}$  sont positivement corrélés avec la croissance bactériologique, là où cette dernière est inversement corrélée avec le rapport  $\frac{O}{C}$ .

Il est également possible de tirer davantage d'informations de cette composition élémentaire par des analyses isotopiques, notamment à l'aide d'isotopes stables  $^{13}C$  et  $^{15}N$  mais également de l'isotope radioactif  $^{14}C$ . Ces analyses ont le potentiel de tracer les origines de la MO si les différentes sources possèdent des signatures isotopiques suffisamment spécifiques (FINDLAY et SINSABAUGH 2003). Il est par exemple possible à l'aide de ces techniques de suivre le cycle de l'azote dans un estuaire et ses interactions avec la MO (BRION, ANDERSSON et al. 2008).

L'analyse de la composition moléculaire de la MOD peut être réalisée selon plusieurs méthodologies, apportant des informations diverses. D'une manière très générale, la composition de la MOD est généralement définie dans deux larges groupes que sont les substances humiques (SH) et les substances non humiques (SNH) (SCHNITZER et KHAN 1972). La méthode la plus utilisée pour la classification de la MO est un fractionnement chimique. Il se base principalement sur la différence d'hydrophobicité entre les molécules de la MOD. Ce mode opératoire a par ailleurs été validé et retenu par l'IHSS (*International Humic Substances Society*) et consiste en une filtration sur des résines spécifiques. C'est à partir des travaux de THURMAN et MALCOLM (1981)

que deux résines ont été développées. La première nommée XAD-8 est composée d'ester acrylique et la seconde, nommée XAD-4, se compose de styrène-divinylbenzène. Ainsi, la filtration de la MOD par le biais de ces deux résines permet de définir trois groupes de composés :

- les substances hydrophobes adsorbées sur la résine XAD-8 ;
- les substances hydrophiles acides ou transphiliques retenues sur la résine XAD-4 mais pas sur la résine XAD-8 ;
- les substances basiques et neutres non adsorbées sur les deux résines.

La première partie contenant la fraction hydrophobe de cette MOD constitue les SH et les deux fractions restantes comprennent les SNH.

**Les substances humiques** Les SH sont des macromolécules hétérogènes produites par des procédés de dégradation chimique et biologique des résidus organiques dans l'environnement. Les SH correspondent à la partie majoritaire de la MOD, à hauteur de 25 % du carbone organique total (COT) sur terre et 50 % du  $C_{org}$  dans les rivières et océans (HERTKORN et al. 2002). Ce sont des composés réfractaires, considérés comme peu sensibles à la dégradation biologique et chimique, de couleur jaune à noire. Les SH résultent de mécanismes d'humification ou de genèse complexe impliquant une variété de réactions chimiques et de procédés de transformation biologiques (TAHIRI et al. 2014). Leur structure correspond à un assemblage de groupements aromatiques et aliphatiques liés par des liaisons covalentes (COQUILLE 2017). Plusieurs méthodes de formation des SH à partir des résidus de végétaux et d'animaux ont été identifiés dans la littérature figure 2 page suivante.

Les SH (figure 3 page 33) peuvent également être définies en plusieurs fractions dont le poids moléculaire est compris entre 1000 et 300 000 Da (TAHIRI et al. 2014). La discrimination de ces différentes fractions se base sur leur différence de polarité et de solubilité dans l'eau. Ainsi les acides humiques (AH) (qui représentent la fraction de haut poids moléculaire) sont identifiés comme étant solubles pour des pH alcalins (supérieurs à 7) et insolubles pour des pH acides (inférieurs à 2). Les espèces non solubles sont définies comme les humines et les substances solubles à tout pH comme les acides fulviques (AF). Ces derniers représentent la fraction des SH de faible poids moléculaire.

Malgré les nombreuses avancées des techniques d'analyses, il reste encore très difficile de définir la structure chimique des SH. Elles seraient constituées de noyaux aromatiques oxydés (phénols, méthoxyphénols, furanes, pyrroles et pyridine) liés par des chaînes aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant des groupements acides et alcools (TAHIRI et al. 2014).

**Les substances non-humiques** Les substances définies comme les SNH sont l'ensemble des molécules n'étant pas adsorbées sur les résines XAD-8, regroupant les substances hydrophiles acides et les substances basiques et neutres. A l'instar des SH, les SNH constituent un ensemble hautement hétérogène de composés. Dans cet ensemble moléculaire, certains composés sont facilement biodégradables par les organismes comme les protéines, polysaccharides, acides



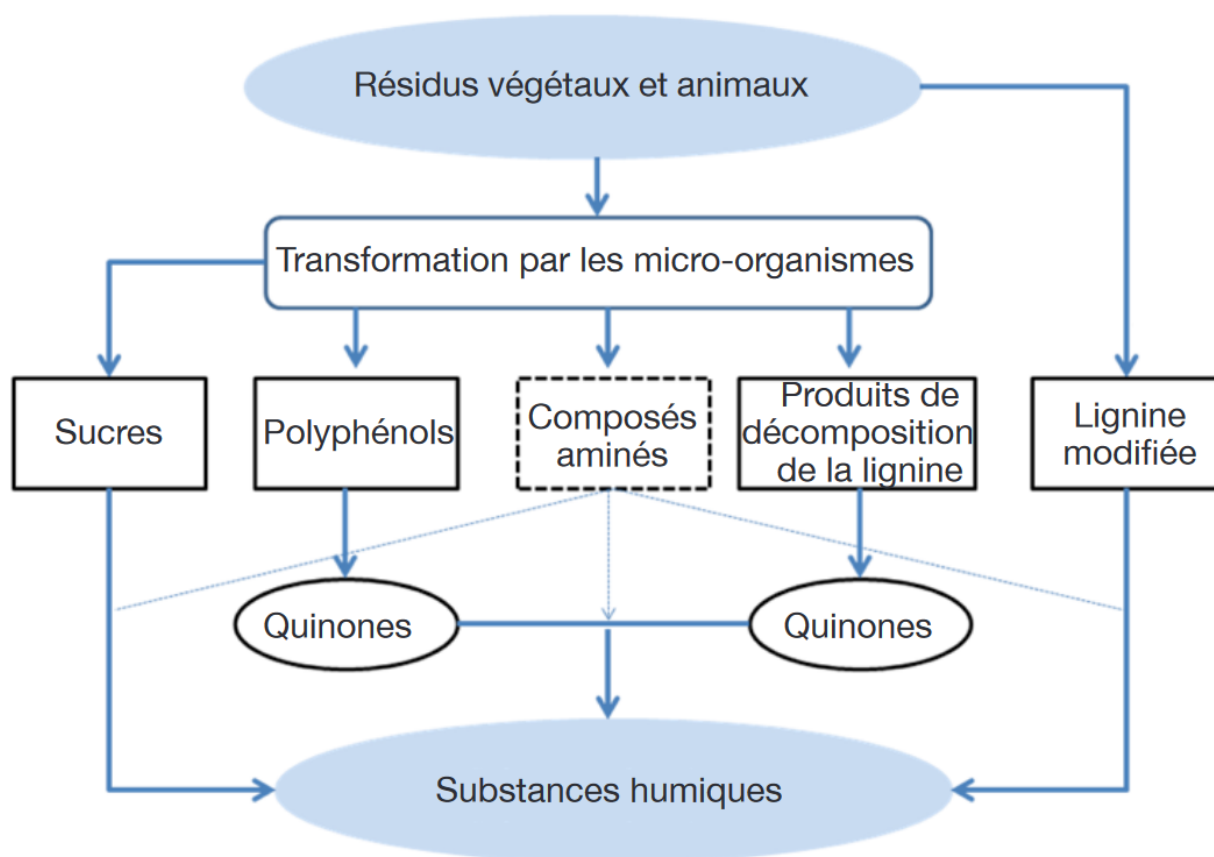


FIGURE 2 – Représentation schématique des mécanismes identifiés de formation de substances humiques à partir de résidus végétaux et animaux (TAHIRI et al. 2014).

nucléiques, sucres, acides gras ou acides aminés (FINDLAY et SINSABAUGH 2003). Ainsi, cette fraction sera utilisée préférentiellement comme source de MO par les bactéries hétérotrophes et pourra être à l'origine de fortes eutrophisations des milieux. Pour résumer l'état actuel des connaissances sur la composition de la MOD, la figure 4 page 34 regroupe et classe les différents types de composés de la MOD.

#### 1.4 Les techniques d'analyses de la matière organique dissoute

Il existe à ce jour un large panel de techniques d'analyses utilisées pour l'étude de la MOD (MINOR et al. 2014). Elles possèdent chacune leurs avantages et spécificités mais également leurs limitations et contraintes. Cependant, et malgré les nombreuses avancées technologiques et techniques dans ce domaine, la caractérisation totale de la MOD est loin d'être atteinte. Il s'agit là d'un défi majeur pour les années à venir et qui apportera de nombreuses réponses aux enjeux environnementaux actuels et futurs.

La MOD est un regroupement de multiples molécules possédant des caractéristiques physico-chimiques très diverses, rendant son analyse extrêmement complexe. Une première approche pour simplifier l'étude de cette matière est d'être capable de l'isoler et de la concentrer en différentes fractions. De nombreuses techniques ont été développées dans ce but. Il est possible

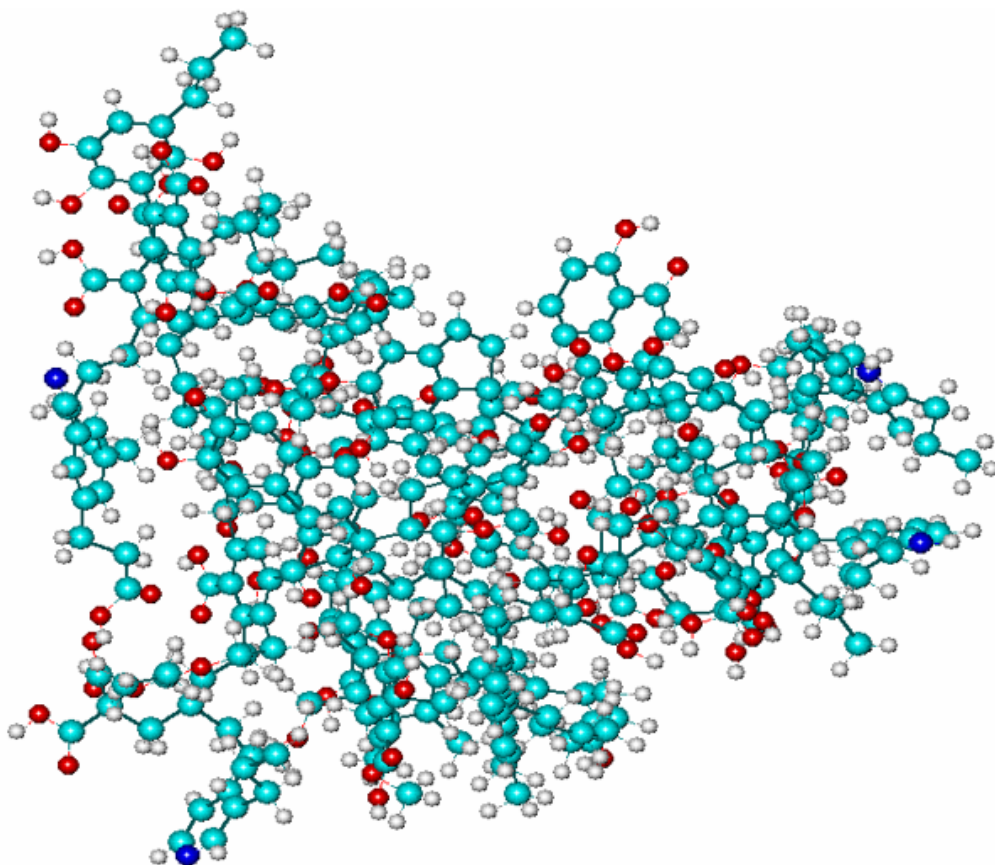


FIGURE 3 – Structure macromoléculaire « hypothétique » d’une substance humique obtenue par assemblage aléatoire de différentes fractions observées dans la MO après optimisation par chimie quantique.

de citer comme méthode de concentration l’osmose inverse, développée par SERKIZ et PERDUE (1990), ou encore l’ultrafiltration, développée par BUFFLE, DELADOEY et HAERDI (1978). Ces méthodes passent par des interactions physico-chimiques de la MO vis-à-vis d’une membrane semi-perméable. La principale différence entre ces deux techniques se situe dans la sélectivité des membranes utilisées : l’osmose inverse retient toutes les tailles de MO ainsi que les sels inorganiques, là où l’ultrafiltration (voire la nanofiltration) va retenir en théorie les composés organiques de hauts poids moléculaires, classiquement supérieurs à 1000 Da. Pour ce qui est de l’extraction de la MO, la méthode la plus utilisée a par ailleurs déjà été présentée dans ce manuscrit : l’extraction sur résines non ioniques XAD. Cette méthode repose sur l’adsorption des composés organiques sur ces résines avant de les éluer à l’aide de solvants spécifiques.

Pour donner suite à ces premières étapes d’isolation, de concentration ou d’extraction, il est possible d’analyser la composition de la MOD. Les techniques vont chercher à venir caractériser les groupes fonctionnels, les classes de composés voire les formules moléculaires (MINOR et al. 2014). Il est possible de citer la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) qui, le plus souvent couplée avec de la spectrométrie de masse à résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier, est utilisée pour la détermination des structures moléculaires. Une seconde option est la spectrométrie de masse sous ces différentes formes. Trois approches sont classiquement

	Fraction hydrophobe	Fraction hydrophile
Acides	Substances humiques • acides humiques • acides fulviques Acides aromatiques simples Complexes carbohydrates-SH Polyphénols oxydés Acides gras Tannins Polyphénols Flavonoïdes Vanillines Phospholipides	Acides hydrophiles Acides carboxyliques simples Carbohydrates oxydés avec des groupements COOH Protéines Acides aminés Adénosine di- et tri-phosphates Inositol et autres sucres phosphatés
	<b>Substances Humiques (SH)</b>	<b>Substances Non Humiques (SNH)</b>
Neutres	Hydrocarbures Caroténoïdes Chlorophylle Cétones Alcools Protéines Phospholipides	Sucres simples Polysaccharides Alcools Cétones Ethers Protéines Acides aminés Urée
Bases	Peptides Protéines	Sucres aminés Pyrimidines Purines Acides aminés Peptides Protéines Amines de faible masse moléculaire

FIGURE 4 – Liste des principaux constituants de la matière organique dissoute répertoriés dans la littérature (MATAR 2012).

utilisées pour l'analyse de la MO : 1) La chromatographie liquide haute performance couplée à un spectromètre de masse ; 2) la spectrométrie de masse à résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier sans séparation préalable ; et 3) la spectrométrie de masse à résonance cyclonique ionique à transformée de Fourier avec une séparation préalable (MINOR et al. 2014).

L'une des particularités de la MOD, qui peut faciliter son étude, est sa capacité pour une grande partie des composés d'absorber la lumière naturelle (UV-visible, IR). Ces composés constituent la matière organique dissoute chromophorique (MODC), et parmi eux une partie va être capable d'émettre une émission de fluorescence. Ils sont alors nommés MODF. Une vue schématique de ces différentes catégories est proposée figure 5 page suivante.

En ce qui concerne l'étude de la MODF, deux techniques principales sont souvent rencontrées dans la littérature. La première est une méthode optique qui permet l'analyse et la détection de

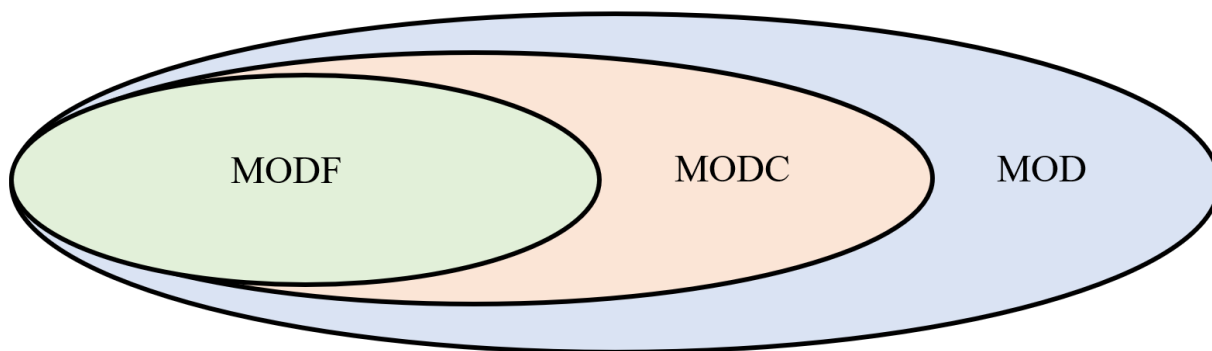


FIGURE 5 – Répartition schématique des différents groupes de matière organique selon leurs propriétés optiques.

la MO : la spectroscopie de fluorescence. La seconde va permettre la séparation de cette matière en différentes classes de taille ; il s'agit de la chromatographie d'exclusion stérique couplée à des détecteurs de fluorescence et d'absorption dans l'UV.

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est une technique chromatographique permettant la séparation de composés à l'aide d'une colonne recouverte d'un matériau microporeux. La séparation repose sur les variations d'infiltration dans les pores des molécules en fonction de leur taille. Ainsi, les plus grosses substances pénètrent moins dans les interstices de la colonne ; elles sont donc éluées plus rapidement (NGUYEN 2014). Cette technique est particulièrement utilisée pour étudier la distribution en poids moléculaire de la MOD dans les environnements aquatiques car elle possède de nombreux avantages, tels que le faible volume d'échantillon nécessaire, pas ou très peu de préparation et des analyses rapides aux coûts relativement faibles (ŚWIETLIK et SIKORSKA 2006). Cette méthode permet donc de séparer en ligne différentes fractions de la MO en fonction de leur taille moléculaire, mais ne permet cependant pas d'isoler ces différentes fractions. Utilisée au cours de cette thèse, les résultats n'ont hélas pas été exploités en raison de problèmes de calibration durant l'année d'analyse.

La spectroscopie de fluorescence moléculaire constitue la principale technique d'analyse de cette thèse. Elle va prendre différentes formes opérationnelles : des capteurs de fluorescence installés sur une sonde multiparamètre permettant des mesures *in situ* et un spectrofluorimètre de laboratoire permettant des analyses plus poussées pour affiner les données de la sonde. Cette technique ainsi que ses fondements théoriques sont plus largement développés dans la partie suivante de ce rapport.

## 2 La spectroscopie de fluorescence

### 2.1 Généralités

#### 2.1.1 Principe de la fluorescence

La photoluminescence est l'appellation générique caractérisant le phénomène d'émission par une molécule d'un photon à la suite d'une excitation lumineuse. Ce phénomène générique est ensuite subdivisé en deux catégories qui sont la phosphorescence ou la fluorescence (LAKOWICZ 2006). Ces deux mécanismes radiatifs diffèrent par la durée d'émission du photon par une molécule excitée : la fluorescence ne dure qu'un bref instant (de l'ordre de 10 ns) comparée à la phosphorescence qui possède une durée de vie plus importante. Il s'agit de phénomènes rencontrés couramment dans la vie de tous les jours : vêtements de haute visibilité, surligneurs fluorescents, composés utilisés pour accentuer et conserver la blancheur de certains matériaux (papier, linge, ...). Ces propriétés de la matière sont également utilisées dans des domaines scientifiques pour de l'analyse et de la caractérisation, et plus particulièrement la fluorescence.

Le processus de fluorescence fonctionne en trois étapes : l'excitation, la relaxation et l'émission. Ces différentes étapes sont représentées figure 6.

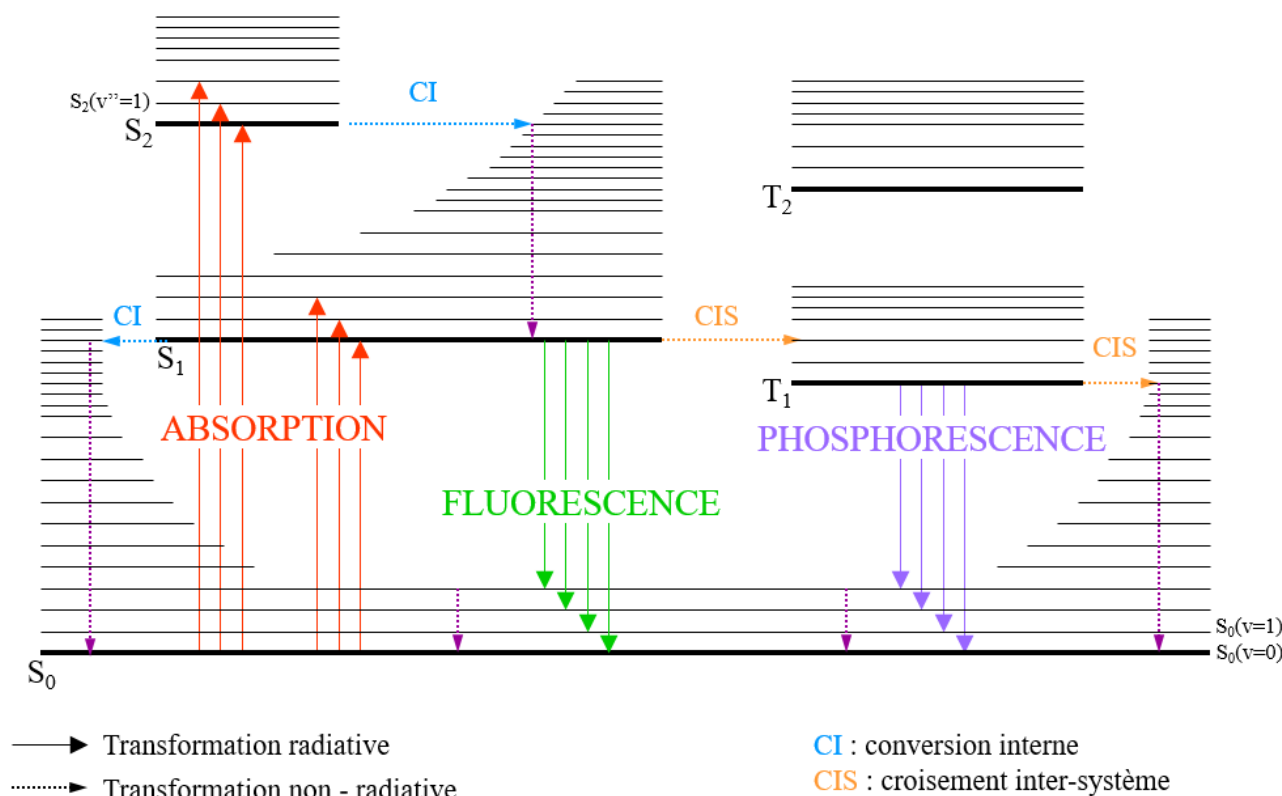


FIGURE 6 – Diagramme de JABLONSKI représentant les différentes étapes de la fluorescence et de la phosphorescence.

La première étape du processus est donc l'excitation de la molécule par absorption de photons. La molécule passe alors, par une transition radiative, de l'état fondamental ( $S_0$ ) à un

état excité ( $S_1, S_2, S_3$ , etc.). Pour avoir lieu, une gamme d'énergie spécifique (soit une longueur d'onde spécifique) est nécessaire, correspondant à une bande d'absorption de la molécule étudiée. Au sein de chaque état excité, cette transition implique les différents niveaux vibrationnels ( $v$ ), tels que  $S_0(v = 0) \rightarrow S_j(v = i)$ . Ces longueurs d'onde se situent dans le domaine UV-Visible (CÂRSTEA et al. 2012).

Une fois dans un état excité, un phénomène de relaxation va alors apparaître. Ce dernier peut prendre plusieurs formes, en fonction de la proximité énergétique des différents niveaux vibrationnels. La première étape est la relaxation vibrationnelle, processus qui effectue une transition non-radiative vers le niveau vibrationnel  $v = 0$  de l'état excité. Ensuite, une conversion interne (CI) peut intervenir. Il s'agit d'une transition-non radiative entre deux états excités de même multiplicité de spin et de même énergie, telle que  $S_i(v = 0) \rightarrow S_{i-1}(v = j)$ . Il est à noter que la CI entre l'état excité  $S_1$  et l'état fondamental  $S_0$  existe, mais est moins probable que les CI entre niveaux excités à cause de l'importante différence en énergie entre  $S_1$  et les niveaux vibrationnels de  $S_0$ .

Ainsi, une fois au niveau  $S_1$ , de nouveaux phénomènes transitoires vont apparaître. Parmi eux, la fluorescence, qui est une transition radiative. Elle se définit ainsi comme le passage de l'état  $S_1(v' = 0) \rightarrow S_0(v = i)$ , entraînant l'émission de photons de différentes énergies en fonction du niveau vibrationnel atteint à l'état électronique fondamental. L'ensemble de ces émissions forme ainsi la bande de fluorescence d'une molécule. Il est à noter que la transition radiative  $S_2(v'' = 0) \rightarrow S_1(v' = i)$  est hautement improbable mais peut apparaître dans des conditions spécifiques.

D'autres phénomènes existent pour la désexcitation de l'état  $S_1$ . Il s'agit principalement du croisement inter-système (CIS), qui est une transition non-radiative entre deux états dont la multiplicité de spin est différente. Cette transition sensée être interdite, à cause du changement de multiplicité de spin, peut se faire avec une probabilité faible. Il est possible de l'exprimer de la façon suivante :  $S_1(v' = 0) \rightarrow T_1(v' = i)$ . Une fois dans l'état excité triplet  $T_1$ , la molécule peut à nouveau réaliser une CIS pour retourner à l'état fondamental tel que  $T_1(v' = 0) \rightarrow S_0(v = i)$ , ou alors passer par une transition radiative : la phosphorescence. Elle passe là encore par l'émission de photons, entre deux états dont la multiplicité de spin est différente, telle que  $T_1(v' = 0) \rightarrow S_0(v = i)$ .

Il existe plusieurs méthodes pour effectuer des mesures de fluorescence. Le choix de la méthode va dépendre du type d'information recherchée, du temps consacré à l'analyse et des conditions dans lesquelles cette analyse va être effectuée. Plusieurs méthodes sont ainsi utilisées dans la littérature (figure 7 page suivante).

Tout d'abord les mesures de fluorescence simple. Elle consiste en une mesure de l'intensité de fluorescence pour un couple de longueurs d'onde d'excitation et d'émission défini. Il s'agit de la méthode la plus répandue pour les appareils de terrain.

Ensuite il est possible de fixer une longueur d'onde d'excitation et de mesurer l'intensité de fluorescence pour différentes longueurs d'ondes d'émission ; il s'agit alors d'un spectre d'émission.

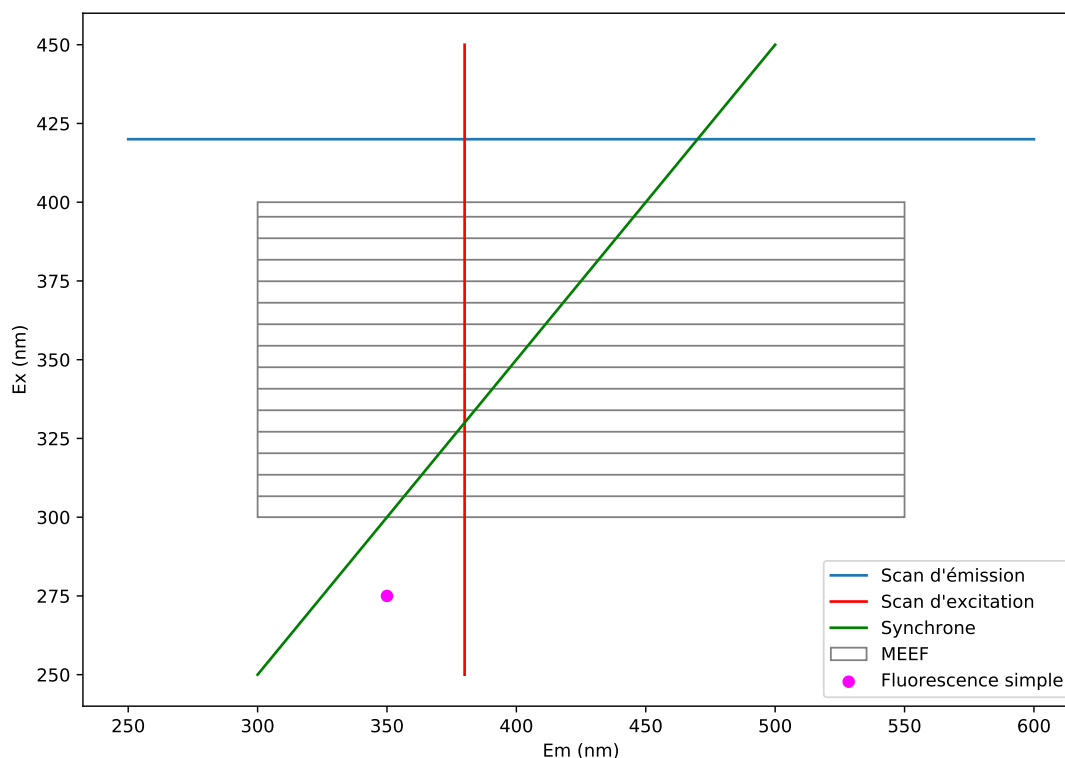


FIGURE 7 – Représentation schématique des techniques de mesure de la fluorescence.

sion. Il est également possible de réaliser des spectres d'excitation en suivant la méthodologie inverse : la longueur d'onde d'émission observée (au maximum d'émission) est fixée et le balayage s'effectue sur les longueurs d'onde d'excitation.

Il est également possible de mesurer l'intensité de fluorescence en faisant évoluer à la fois les longueurs d'onde d'émission et d'excitation. Pour ce faire, à chaque longueur d'onde d'excitation  $x$ , l'intensité de fluorescence est mesurée à la longueur d'onde d'émission  $x + p$ , où  $p$  représente un décalage en longueur d'onde défini par l'opérateur. Ce décalage est classiquement positif de par l'influence du décalage de *Stokes* qui dans la majorité des cas entraîne une perte d'énergie et donc un déplacement vers les grandes des longueurs d'ondes.

Pour finir, la méthode la plus avancée pour l'analyse de la fluorescence est la fluorescence 3D permettant d'établir des matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF). Elle consiste à enregistrer des spectres d'émission pour un grand nombre de longueurs d'onde d'excitation. La combinaison de ces différents spectres permet alors de visualiser en trois dimensions la répartition de l'intensité de fluorescence sur une plage de longueurs d'onde définie. Cette méthode est largement répandue pour les analyses environnementales, où les matrices sont généralement complexes. Elle permet d'obtenir un grand nombre d'informations sur l'échantillon, pour un temps d'analyse cependant plus important.

### 2.1.2 Paramètres de fluorescence

Les molécules ou groupements fonctionnels capables d'émettre de la fluorescence peuvent également être nommés fluorophores, là où les molécules ou groupements capables d'absorber de la lumière sont nommés chromophores. Ainsi, un fluorophore est un chromophore, mais un chromophore n'est pas systématiquement un fluorophore : cela dépend du chemin suivi par la molécule lors de son passage de l'état excité à l'état fondamental. Dans les faits, la fluorescence de ces composés est portée par la présence de groupements fonctionnels répondant à des critères spécifiques, principalement la présence de liaisons  $\pi$  délocalisées. Un fluorophore possède ainsi un couple de longueurs d'onde d'excitation et d'émission définissant sa bande de fluorescence.

Il est possible pour une longueur d'onde spécifique de définir une intensité de fluorescence ( $I_f$ ). Elle dépend de nombreux facteurs tels que la concentration en fluorophore, l'absorbance ou encore le rendement quantique de fluorescence et la longueur du trajet optique. Cette intensité de fluorescence peut être exprimée sous la forme (équation (1)) :

$$I_f = Cst \times k_f \times [A^*] = Cst \times k_F \times [A^*]_0 \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1)$$

Avec  $I_f$  l'intensité de fluorescence,  $k_F$  la constante de vitesse de désactivation de  $S_1$  par fluorescence,  $[A^*]$  la concentration de la molécule fluorescente à l'état excité et une constante ( $Cst$ ) dépendante des conditions expérimentales (puissance d'excitation, section efficace d'absorption, rendement du détecteur). A un instant  $t$ , elle est proportionnelle à  $[A^*]$  avec  $\tau$  la durée de vie de l'état excité déterminé tel que (équation (2)) :

$$\tau = \frac{1}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}} \quad (2)$$

Où  $k_{CI}$  représente la constante de vitesse de la CI et  $k_{CIS}$  la constante de vitesse du CIS. La compétition entre les différents processus de relaxation est bien identifiée ici.

De plus, un fluorophore est également caractérisé par un rendement quantique de fluorescence (noté  $\Phi_f$ ) pour un solvant et des conditions expérimentales définies (température, viscosité, ...). Il définit le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés par la molécule. Il s'exprime alors de la manière suivante (équation (3)) :

$$\Phi_f = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}} = \frac{k_F}{k_F + k_{CI} + k_{CIS}} = k_F \times \tau < 1 \quad (3)$$

Lors de l'analyse de procédés optiques tels que la fluorescence, il est important de prendre en compte certains mécanismes et notamment les phénomènes de diffusions élastiques et inélastiques de la lumière. Les diffusions inélastiques correspondent à une modification de la fréquence d'excitation, comme c'est le cas de la diffusion *Raman*. A l'inverse, les diffusions élastiques telles que la diffusion *Rayleigh* ou *Tyndall* n'entraînent aucune modification de longueur d'onde de la lumière incidente. Il s'agit de phénomènes importants qui viennent s'ajouter et quelquefois



perturber l'émission de fluorescence.

La diffusion *Rayleigh* est issue de molécule dont la taille est inférieure à la longueur d'onde du faisceau incident. Comme il s'agit d'une diffusion élastique, elle ne modifie pas la longueur d'onde des photons. De plus, il s'agit d'un processus ayant une section efficace importante et donc engendrant un signal non négligeable. La diffusion *Tyndall* est également un phénomène de diffusion élastique qui a lieu pour des particules dont la taille est proche de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique. Elle est causée par la présence d'édifices colloïdaux (0,05 à 0,2  $\mu\text{m}$ ), dans la fraction particulaire des échantillons. Ainsi, une filtration à 0,2  $\mu\text{m}$  permet de réduire fortement son impact sur les analyses.

En plus de ces diffusions élastiques, une diffusion inélastique est largement observée et utilisée lors des mesures de fluorescence : la diffusion *Raman* (Raman and Krishnam, 1929). Il s'agit d'un phénomène mettant en jeu les vibrations moléculaires qui est dépendant de la nature des molécules présentes et indépendant de la longueur d'onde d'excitation. Pour l'eau, un pic apparaît entre 3400 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . Il s'agit d'une fréquence correspondant aux elongations OH. Ainsi pour une excitation à 350 nm, la diffusion *Raman* se trouvera à 398 nm et pour une excitation à 280 nm une émission sera observée à 311 nm. L'intensité du signal *Raman* est proportionnelle à sa fréquence à la puissance 4. La diffusion *Raman* de l'eau est largement utilisée pour la calibration en longueurs d'onde des spectromètres et la diffusion *Raman* du solvant peut aussi être utilisée comme étalon interne lors des mesures de fluorescence.

## 2.2 Fonctionnement d'un spectrofluorimètre

La grande diversité des applications de la fluorescence entraîne une large gamme d'appareillages permettant de la mesurer. Des appareils de terrain se voulant facilement transportables et capables d'effectuer en autonomie des mesures rapides avec une faible consommation énergétique aux appareils de laboratoires permettant des mesures spécifiques très poussées et précises, les spécificités techniques des différents spectrofluorimètres étant ainsi très variées.

Cependant, le principe même de ces analyses repose sur des prérequis matériels et un fonctionnement général similaire. Un spectrofluorimètre de fluorescence peut ainsi être conceptualisé par la présence de certains composants essentiels (figure 8 page suivante).

Le premier composant est la source d'excitation lumineuse, permettant de produire la lumière venant exciter l'échantillon. Il existe une grande variété de sources disponibles comme des lasers, des diodes laser ou des lampes. Le choix du type de source va alors dépendre de l'appareillage utilisé : les diodes laser sont principalement utilisées dans les appareillages légers et de terrain là où les lampes sont principalement utilisées dans les appareils de laboratoire. Ces sources sont généralement continues et leurs intensités vont dépendre de la longueur d'onde, du temps après l'allumage mais également de la durée de vie de la lampe elle-même. La lampe la plus utilisée est sans doute un arc au xénon qui possède un spectre d'émission intense et quasi continu des UV (220 nm) jusqu'au proche IR (800 nm) (COBLE, LEAD et al. 2014a). Les LED

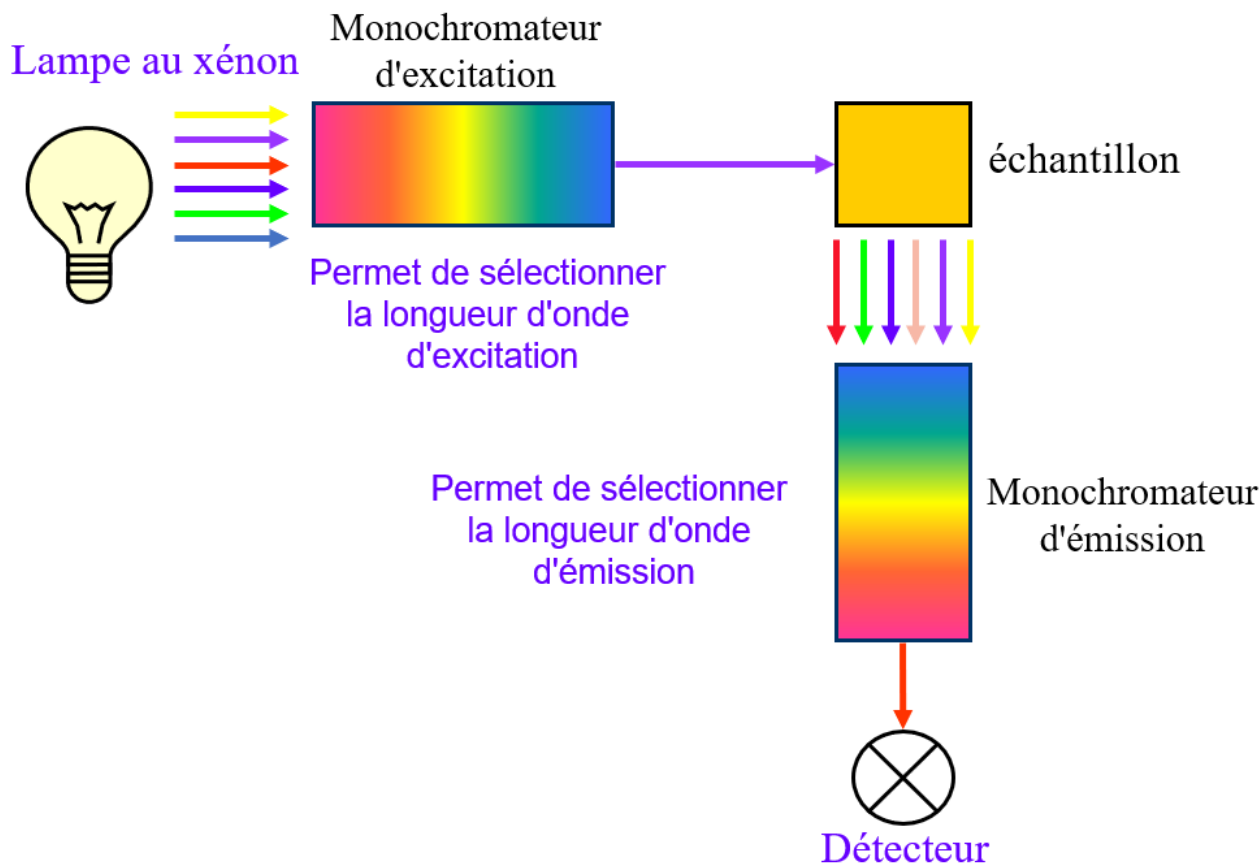


FIGURE 8 – Représentation schématique simplifiée du fonctionnement d'un spectrofluorimètre de laboratoire.

possèdent quant-à-elles un spectre d'émission plus réduit, mais possèdent une plus grande durée de vie ainsi qu'une faible consommation énergétique, les rendant particulièrement attrayantes pour les dispositifs portables. Les lasers quant à eux possèdent de grandes similitudes avec les LED avec cependant une émission monochromatique.

Ensuite, de part et d'autre de l'échantillon, se trouvent des monochromateurs d'excitation (en aval de la lampe) et d'émission (juste avant le détecteur). Ces dispositifs permettent de venir sélectionner une longueur d'onde spécifique et ainsi masquer les autres longueurs d'ondes de la source (pour le monochromateur d'excitation) ou de l'échantillon (pour le monochromateur d'émission). Ils sont pour la plupart constitués d'un réseau de diffraction.

La détection des photons se fait à l'aide de tubes photomultiplicateurs ou de photodiodes. Il s'agit de dispositifs permettant de transformer les photons incidents en électrons, puis d'amplifier le signal pour qu'il soit mesurable.

Il est à noter que le détecteur n'est jamais placé dans l'axe de la source (classiquement un angle de  $90^\circ$  pour les appareils de laboratoire). Il s'agit en effet d'éviter de mesurer directement le rayonnement de la source avec le détecteur qui serait alors saturé et pourrait subir des dommages.

## 2.3 Facteurs impactant la fluorescence

### 2.3.1 Quenching et effet d'écran

**Quenching dynamique et statique** Il existe un ensemble de phénomènes pouvant influencer la fluorescence, capable de diminuer son intensité voire de la supprimer totalement. Ces phénomènes entraînant l'extinction de la fluorescence sont connus sous l'appellation « quenching » (COBLE, LEAD et al. 2014a). Il en existe deux formes majeures : le quenching statique et le quenching dynamique (LAKOWICZ 2006).

Le quenching dynamique (ou collisionnel) a lieu lorsqu'un fluorophore à l'état excité est désactivé suite à la rencontre d'une autre molécule qui est alors nommée « quencher » (LAKOWICZ 2006), créant un complexe à l'état excité. Cette interaction entraîne un retour à l'état fondamental du fluorophore sans émission de photons ni modification chimique (dissociation du complexe), où l'énergie électronique sera convertie en énergie cinétique et de vibrations. La diminution de l'intensité de fluorescence suite à un quenching dynamique peut être exprimée à l'aide de l'équation de *Stern-Volmer* (équation (4)) :

$$\frac{I(F)_0}{I(F)_Q} = 1 + k \times [Q] \times \tau \quad (4)$$

Avec  $I(F)_0$  l'intensité de fluorescence en l'absence de quencher,  $I(F)_Q$  l'intensité de fluorescence en présence de quencher,  $k$  la constante cinétique de l'extinction et  $[Q]$  la concentration en quencher.

La constante  $k$  représente la sensibilité d'un fluorophore à un quencher. Elle est ainsi plus importante lorsque le fluorophore est facilement atteignable par les quenchers, c'est-à-dire qu'il soit libre dans le milieu ou à la surface de macromolécules. Certaines molécules sont particulièrement connues pour être des quenchers efficaces dans l'environnement tels que le dioxygène, les halogènes ou encore les amines. Ces interactions peuvent prendre différentes formes en fonction des couples fluorophores – quencher impliqués.

Le quenching statique quant à lui résulte de l'extinction de l'intensité de fluorescence des fluorophores par la formation de complexes avec des molécules présentes dans l'environnement à l'état fondamental. Ces nouveaux complexes ainsi formés peuvent ainsi être moins ou non fluorescent. La probabilité de formation d'un complexe entre les fluorophores et les quenchers est déterminée par la formule suivante (équation (5)) :

$$\frac{I(F)_0}{I(F)_Q} = 1 + K_A \times [A] \quad (5)$$

Avec  $K_A$  la constante d'équilibre de la formation du complexe et  $[A]$  la concentration du quencher.

Parmi les quenchers statiques présents dans l'environnement, certains ions métalliques sont particulièrement efficaces par la formation de complexes de coordination avec les fluorophores

de la MOD (COBLE, LEAD et al. 2014a).

**L'effet d'écran** Un autre phénomène appelé effet d'écran (ou effet de filtre interne) vient jouer sur l'intensité de fluorescence. Il s'agit d'une absorption des photons par des molécules présentes sur le chemin optique des photons d'excitation ou réémis. Ainsi, cet effet est dépendant du chemin optique des photons, mais également de la concentration en chromophore. En effet, la mesure de la fluorescence s'effectue dans un volume de l'échantillon relativement restreint de la cellule de mesure. Ainsi, plus il y a de chromophores avant la zone de mesure, plus la quantité de photons atteignant cette zone observée est réduite, diminuant l'émission de la fluorescence. De manière analogue, l'émission de fluorescence de ce volume étudié peut également être réduit par la présence de chromophores sur le chemin optique vers le détecteur. La concentration en chromophore est donc un facteur clé dans l'analyse de la fluorescence. De plus, cet effet d'écran peut également être observé dans le cas d'un mélange où d'autres chromophores sont présents en solution.

### 2.3.2 Paramètres environnementaux

Au sein de l'environnement et notamment pour les systèmes aquatiques, l'influence de ces différents paramètres sur la fluorescence doit être prise en compte. Pour ce faire, le suivi de certains paramètres physico-chimiques est nécessaire pour évaluer l'ampleur de ces phénomènes.

**Le pH** Le pH est l'un des principaux facteurs qui va influencer sur la fluorescence. Deux impacts peuvent être observés : une modification de l'intensité de la fluorescence et la signature spectrale des composés. Il existe plusieurs mécanismes pouvant expliquer l'influence du pH sur la fluorescence : l'état de protonation des fonctions acides et phénoliques mais également une modification de la structure moléculaire. De plus, la protonation ou la déprotonation peuvent altérer la nature des sites fluorescents augmentant ou diminuant les constantes de vitesse des autres voies de désexcitation en compétition avec la fluorescence. Ces interactions ont été largement étudiées dans la littérature, notamment dans l'étude de PATEL-SORRENTINO (2002) où il est observé une augmentation de l'intensité de fluorescence avec l'augmentation du pH entre 1 et 10-11 puis une diminution à partir de pH 12. Il est également observé des modifications de longueurs d'onde d'émission et d'excitation lors de l'augmentation du pH avec des décalages vers les longueurs d'ondes supérieures (*red-shift*) (COBLE, LEAD et al. 2014b). Même si cet impact est important pour les valeurs extrêmes de pH, il reste relativement faible dans les conditions environnementales classiques (SPENCER et al. 2007) et est différent pour chaque fluorophore (BAKER, ELLIOTT et LEAD 2007).

**La température** La température influence également sur la fluorescence des molécules. En effet lors d'une augmentation de la température, il est observé une diminution de la fluorescence. Ces phénomènes s'expliquent par l'influence de la température sur le mouvement brownien.

Le nombre d'interactions entre les molécules augmente avec la température, multipliant les chocs entre molécules excitées et les molécules du solvant. Les molécules excitées vont ainsi perdre leur énergie électronique en augmentant l'énergie cinétique de la molécule rencontrée. L'extinction de la fluorescence par la température est un phénomène linéaire qu'il est possible de corriger. Plusieurs études proposent des algorithmes de corrections pour différents types de fluorophores, et notamment pour la MOD (BAKER 2005; KHAMIS, SORENSEN et al. 2015; WASSWA et MLADENOV 2018; WATRAS et al. 2011).

**La turbidité** La présence de particules en suspension dans la colonne d'eau représente pour les analyses de fluorescence un impact potentiel réel. Il est variable en fonction du type de particules en présence. D'une manière générale, les particules peuvent venir réduire l'intensité du signal tout au long du trajet optique, d'une manière analogue au fonctionnement de l'effet d'écran. Il existe cependant certains cas où les particules possèdent leurs propres signatures de fluorescence, ce qui vient perturber les mesures et les interprétations en résultant. Par exemple, lors de la formation de blooms algaux certains chromophores (phycobiline) peuvent apparaître et émettre une fluorescence pouvant interférer avec le signal propre aux substances humiques (COBLE, LEAD et al. 2014b). Pour atténuer l'influence de ces particules, la solution préconisée est la filtration des échantillons. Cependant la mise en place d'un dispositif de filtration n'est pas toujours possible, et notamment lors de mesures *in situ*. Certaines études proposent ainsi des équations de corrections permettant de compenser l'effet de la turbidité sur la mesure des signaux de fluorescence.

**Les effets des solvants** Un autre paramètre essentiel dans la prise en compte de la fluorescence d'une molécule est le solvant. En effet, en fonction de sa nature, il est possible d'observer une variation de l'intensité de fluorescence mais également une modification du maximum en longueur d'onde de l'émission de fluorescence. Il s'agit majoritairement d'interactions électrostatiques qui viennent modifier les propriétés des interactions dipolaires solvant-soluté et des liaisons hydrogènes pouvant être présentes en solution (GOFFIN et al. 2020; KHAMIS, SORENSEN et al. 2015; SARACENO, SHANLEY et al. 2017).

### 3 Fluorescence et matière organique dissoute

Comme une fraction de la matière organique dissoute est capable d'émettre de la fluorescence, la spectroscopie de fluorescence est une technique adaptée pour son analyse. Dans l'environnement, le signal de fluorescence émis par la MOD est composé de la somme des émissions des différents composés fluorescents. En première approche, la fluorescence de la MOD est souvent divisée en deux parties distinctes : une partie issue de composés protéiniques et la seconde issue des composés humiques. C'est l'analyse de la composition de ces signaux qui permet de venir statuer sur la nature de la MOD en présence, permettant d'affiner la composition

TABLEAU 1 – Définition des pics de fluorescence extrait de **cobleAquaticOrganicMatter**.

Peak label	Excitation max ( <i>nm</i> )	Emission max ( <i>nm</i> )	Description of fluorophores
B	275	305	Tyrosine-like, protein-like
T	275	340	Tryptophan-like, protein-like
A	260	400-460	Humic-like
M	290-310	370-410	Marine humic-like
C	320-360	420-460	Humic-like

de chacun de ces deux grands groupes.

### 3.1 Les fluorophores

Par définition, un fluorophore est une substance chimique capable d'émettre de la lumière de fluorescence après excitation. Les études sur la fluorescence de la MOD ont permis au fil des années d'identifier des fluorophores récurrents. Les travaux de COBLE (1996) ont très largement contribué à cet effort en classant les différentes signatures de fluorescence de la MOD et en identifiant des composés types correspondant à cette classification. Elle est par ailleurs encore utilisée de nos jours, bien que développée et complétée depuis (tableau 1) (COBLE, LEAD et al. 2014b). De manière générale, les fluorophores sont constitués (à l'exception de quelques fluorophores anthropiques) de molécules aromatiques conjuguées et substituées de groupements polaires tels que  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  ou encore  $-\text{NH}_2$  (COBLE, LEAD et al. 2014b). Les fluorophores eux-mêmes sont alors caractérisés par un système central conjugué (phénol, indole, etc.).

Depuis cette classification, de nombreuses études se sont alors basées sur ces travaux pour affiner la description de la composition de la MOD, en déclinant et précisant les différents pics. Pour ce faire, les auteurs ont notamment réalisé des MEEF et effectué les traitements de données par des méthodes de chimiométrie, telles que PARAFAC (BRO et VIDAL 2011). Parmi ces groupements de fluorophores, les pics A, C et M constituent la fraction des substances humiques et les pics T et B la fraction des substances protéiniques (tableau 1).

#### 3.1.1 Les substances protéiniques

Parmi les fluorophores identifiés au sein de la MOD, il est possible de citer les substances protéiniques. Les protéines sont des macromolécules nécessaires pour les organismes vivants et sont constituées d'un assemblage d'acides aminés. Ces derniers sont principalement composés d'acides carboxyliques possédant un groupement amine, primaire ou secondaire. Dans l'environnement, les acides aminés libres sont présents en faible quantité dans les écosystèmes aquatiques (REYNOLDS 2003) bien que pouvant être retrouvés dans les différents milieux (eaux douces, estuaires, marins, ...).

Parmi les 21 acides aminés, trois sont fluorescents : la phénylalanine, la tyrosine et le trypto-

phane (figure 9). Ces trois composés sont les seuls acides aminés à posséder un site benzénique, source de liaisons  $\pi$  délocalisées.

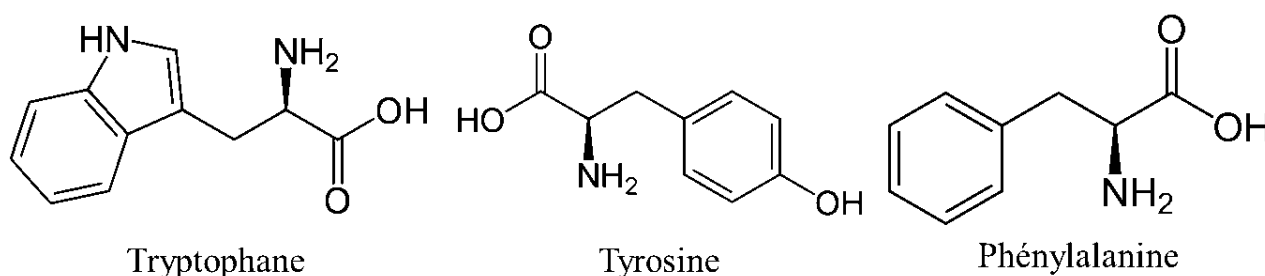


FIGURE 9 – Structure chimique des trois acides aminés fluorescents : tryptophane, tyrosine et phénylalanine.

Cependant, ces composés ne possèdent pas les mêmes propriétés de fluorescence. Ainsi, la phénylalanine est faiblement fluorescente par rapport aux autres composés présents dans la MOD, ce qui rend très difficile sa détection dans l'environnement. Pour ce qui est du tryptophane et de la tyrosine, il est tout à fait possible de les identifier dans les écosystèmes (COBLE, LEAD et al. 2014a). Leur signature de fluorescence est par ailleurs largement utilisée dans les analyses des MEEF, identifiée comme le pic B (aussi nommé « Tyrosine-like, protein-like ») pour la tyrosine et comme le pic T (aussi nommé « Tryptophan-like, protein-like ») pour le tryptophane (COBLE 1996).

Pour la tyrosine, il est possible de la décomposer en différents groupements : un acide carboxylique, une amine primaire et un phénol. C'est ce dernier groupement qui est à l'origine de la fluorescence de la tyrosine, fluorescence qui est ainsi proche du signal classique des groupements phénols avec une excitation à 275 nm et une émission à 303 nm (LAKOWICZ 2006). L'intensité de la fluorescence de cet acide aminé est réduite lorsqu'il est inclus dans une protéine. L'intensité de fluorescence est alors atténuée de 10 à 50 % au sein des protéines comparées à la tyrosine libre dans le milieu (FINDLAY et SINSABAUGH 2003).

Pour ce qui est du tryptophane, il se compose principalement de 3 différents groupements : un indole, un acide carboxylique et une amine primaire. La fluorescence du tryptophane est alors principalement induite par le groupement indole, avec une excitation à 287 nm et une émission à 348 nm. Contrairement à la tyrosine, la fluorescence du tryptophane n'est pas inhibée lorsqu'il est inclus dans une protéine, ce qui fait du tryptophane le contributeur majeur de la fluorescence des protéines. Il est par ailleurs possible que dans les protéines, de l'énergie absorbée par la tyrosine soit transférée au tryptophane (LAKOWICZ 2006).

Il peut être difficile d'analyser ces fractions notamment dû à la superposition des phénols et des indoles. De plus, certains composés comme la caféine peuvent venir interagir avec les protéines (KRIŠKO, KVEDER et PIFAT 2005). Ces interactions avec les différents composés entraînent non seulement une réduction de l'intensité de fluorescence mais également un décalage vers les grandes longueurs d'onde d'émission (*red shift*).

**Les phénols** Comme vu précédemment, les polyphénols sont capables d'émettre de la fluorescence (figure 10, a). Ils se trouvent naturellement dans les milieux aquatiques car provenant principalement des végétaux et des algues (COBLE, LEAD et al. 2014a). Contrairement aux acides aminés qui sont rarement observés sous leur forme libre dans l'environnement, les phénols peuvent se trouver comme molécules simples ou comme structures fondamentales d'autres molécules telles que les tannins et un ensemble de molécules complexes dont les SH (COBLE, LEAD et al. 2014a).

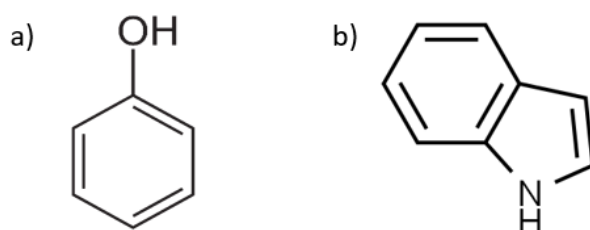


FIGURE 10 – Structure moléculaire : a) phénol ; b) indole.

La présence du groupement hydroxyle ( $-OH$ ) va par ailleurs être une condition nécessaire à l'émission de fluorescence. Par exemple, les végétaux produisent également des acides carboxyliques aromatiques. Ceux ne possédant pas de groupement hydroxyle, tel que l'acide benzoïque, ne fluorescent pas dans l'environnement aquatique sauf dans des conditions acides (MARTIN et CLARKE 1978). De plus, l'ajout de groupements phénoliques sur une molécule contribue à une fluorescence exacerbée.

Parmi les molécules de hauts poids moléculaires contenant des phénols, il est possible de citer les tannins (figure 11). Ils constituent la quatrième classe de molécules la plus abondante dans la biomasse terrestre, suivie de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (HERNES et HEDGES 2000) et sont principalement issus de la MOD terrestre. Des composés similaires aux tannins (substances polyphénoliques) sont également produits par les algues brunes, qui sont des algues collectant la lumière à partir de pigments collecteurs de lumière de la chlorophylle combinée à un pigment brun, la fucoxanthine. La fluorescence de ces composés est là encore proche de celle des phénols.

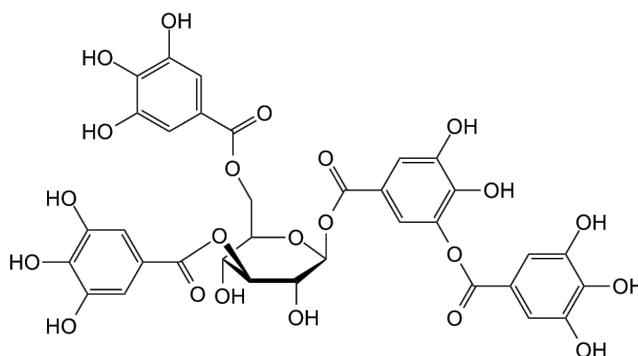


FIGURE 11 – Exemple de structure moléculaire des tannins.

De plus, comme vu précédemment, la tyrosine est composée d'un groupement phénol res-



ponsable de sa fluorescence. Ainsi, lors de l'étude de la fluorescence de la MOD, la présence d'un signal correspondant à la signature spectrale des phénols peut provenir d'un ensemble de molécules ce qui complique la discrimination d'un composé spécifique.

**Les indoles** Une autre fonction organique identifiée comme un fluorophore présent dans l'environnement est l'indole (figure 10 page précédente, b)). Il s'agit de composés précurseurs pour la biosynthèse du tryptophane, de certains alcaloïdes et d'autres biomolécules. Les indoles sont trouvés dans le milieu comme produits de dégradation du tryptophane mais également dans le goudron de houille, le schiste bitumineux, les excréments ou encore dans certains produits pharmaceutiques (COBLE, LEAD et al. 2014a).

La fluorescence des indoles est souvent notée comme le pic T (ou « tryptophan-like ») à l'instar du tryptophane dont le groupement fluorescent principal est un groupement indole. Ainsi la présence de ce pic lors de l'analyse de la fluorescence de la MOD n'est pas systématiquement attribuable au tryptophane mais peut également provenir d'indoles et ces dérivés, et cette possibilité doit être gardée en mémoire lors de l'étude des chapitres suivants.

### 3.1.2 Les substances humiques

La seconde contribution majeure à la fluorescence de la MOD, complémentaire à la fraction protéinique, est la partie issue des substances humiques. Ces derniers sont composés de deux grandes classes de molécules : les AF et les AH (figure 12 page suivante).

Ces composés sont principalement issus de la dégradation des végétaux supérieurs et de la dissolution de la MOP des sols. Ces fluorophores possèdent un haut poids moléculaire et un degré d'aromaticité élevé. Les AH correspondent à la signature des pics C de la classification de COBLE (1996) avec une longueur d'onde d'excitation entre 330 et 370 nm et une longueur d'onde d'émission comprise entre 420 et 480 nm. Pour les AF, ils correspondent aux fluorophores du pic A avec des excitations entre 230 et 260 nm et des émissions entre 380 et 480 nm. Comparées à la signature de fluorescence des protéines, les longueurs d'ondes de ces SH sont plus importantes. Ce décalage proviendrait en partie du grand nombre de conjugaisons et de composantes aromatiques (GOFFIN 2017). Le même raisonnement permet également d'expliquer la différence entre les AF et AH, ces derniers possédant un poids moléculaire plus important et donc des longueurs d'onde plus importantes.

## 3.2 Application aux environnements aquatiques

De par ses avantages analytiques et opérationnels, les études sur la MOD dans les différents compartiments de l'environnement passent de plus en plus par l'analyse de sa fluorescence. Comme vu précédemment, il est possible de trouver dans sa composition plusieurs groupements capables d'émettre de la fluorescence, les fluorophores. La présence d'un signal correspondant à un fluorophore spécifique renseigne alors sur la composition de la MOD, et à partir de sa

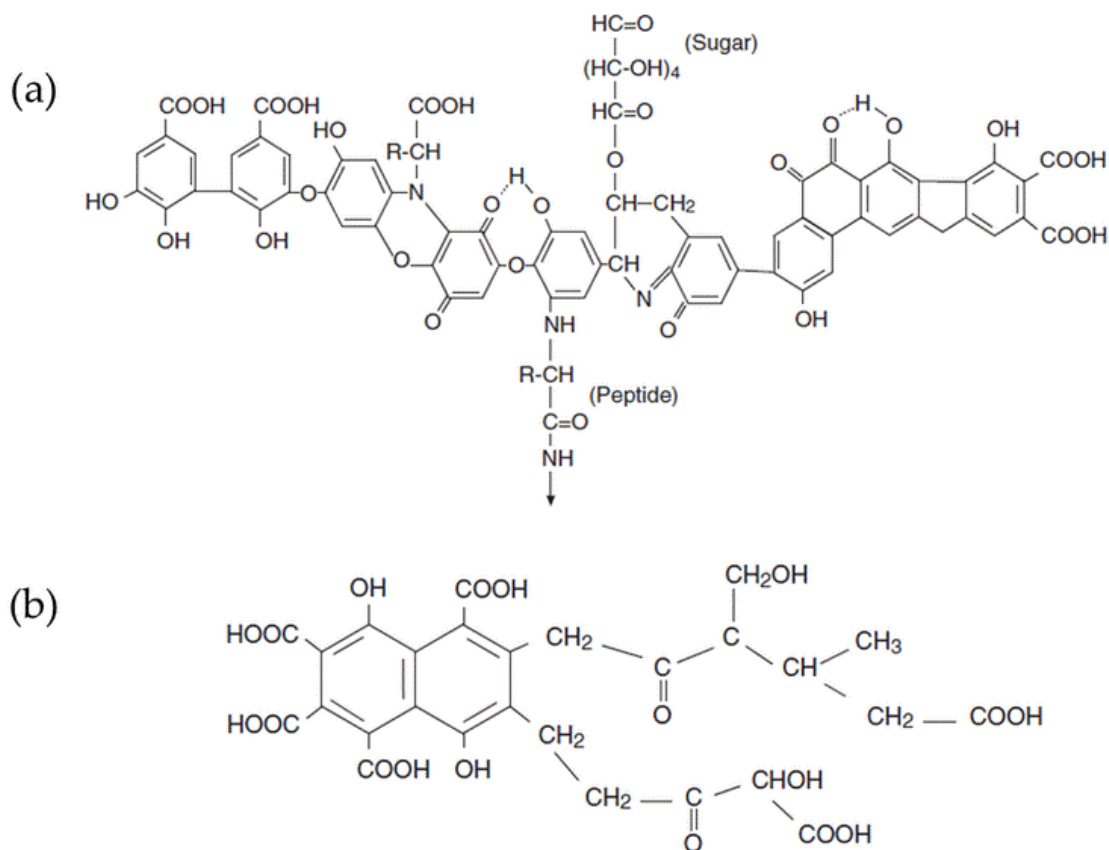


FIGURE 12 – Exemples de structures moléculaires (DAGOT 2017) : (a) acide humique ; (b) acide fulvique.

composition, il est possible d'émettre des hypothèses sur son origine.

De plus, la spectroscopie de fluorescence peut prendre de nombreuses formes opérationnelles, ce qui lui alloue une grande flexibilité technique pour de l'analyse environnementale. Il est notamment possible de travailler directement dans le milieu, par le biais de capteurs de fluorescence. Les efforts réalisés par les fabricants pour la miniaturisation de ces systèmes, l'augmentation de leur autonomie, tout en garantissant la performance de leur analyse, ont permis de déployer ces capteurs dans de nombreux milieux et sur des dispositifs variés. La réalisation de prélèvements reste également une méthode de suivi largement répandue, notamment car elle permet de réaliser les analyses de fluorescence sur un spectrofluorimètre de laboratoire qui reste plus performant que les appareils de terrains, tout en étant non sélectif sur les longueurs d'onde d'excitation et d'émission observées (là où les sondes de terrain se focalisent principalement sur des fluorophores spécifiques). De plus, les analyses en laboratoire permettent la réalisation de MEEF (également possible sur le terrain mais la méthode est peu développée (CARSTEA, BAKER et al. 2010)) dont les analyses combinées à des traitements spécifiques (PARAFAC) apportent un réel gain d'informations.

### 3.2.1 Cas d'études de l'utilisation de la fluorescence pour le suivi de la matière organique

Grâce à ces nombreux avantages, la fluorescence est utilisée pour répondre à des problématiques diverses.

**Gestion de pollution** Parmi les utilisations de la fluorescence, la détection et le suivi des pollutions est l'une des applications possibles.

Le ballastage par exemple, consiste pour des navires à vider ou remplir leurs eaux de ballast qui leur permettent de maintenir notamment leur équilibre. Le relargage de ces eaux peut être à l'origine de graves problèmes écologiques. Le souci principal de ces transports d'eaux est qu'ils peuvent entraîner un déplacement d'espèces non-indigènes vers des environnements nouveaux, où elles peuvent venir déséquilibrer la chaîne trophique, voir devenir une espèce invasive. Un exemple de cette utilisation de la fluorescence peut se trouver dans les travaux de HALL et KENNY (2007) et HALL, CLOW et KENNY (2005) qui, à l'aide de MEEF et de traitement PARAFAC, proposent d'établir des « empreintes » des eaux en fonction de la fluorescence de la CDOM observée. A partir de là, il est possible d'identifier leur port d'origine et ainsi apporter un soutien technique pour le contrôle du relargage des eaux de ballast.

D'autres pollutions sont plus visibles et marquantes dans les milieux aquatiques : les pollutions aux hydrocarbures. Les grandes marées noires sont ainsi ancrées dans les mémoires collectives, particulièrement en France où deux catastrophes majeures ont touché les côtes françaises : l'*Amoco-Cadiz* le 16 mars 1978 et l'*Erika* le 11 décembre 1999 (<https://wwz.cedre.fr>). L'une des principales difficultés de ces épisodes est d'être capable de modéliser les incidents et ainsi de prévoir l'évolution des masses d'hydrocarbures au sein du milieu. Cela fut par exemple le cas avec l'explosion de la plateforme pétrolière *Deepwater Horizon* dans le golfe du Mexique le 20 avril 2010. Lors de cette catastrophe, des capteurs de fluorescence ont permis d'apporter des informations appuyant les prises de décision sur la gestion de la crise et le suivi de la pollution (CONMY et al. 2014).

**Gestion de la ressource en eau** Comme vu dans le cadre de la gestion de certaines pollutions, la spectroscopie de fluorescence peut être un outil puissant d'aide à la décision. L'intérêt grandissant pour cette méthode l'amène à être développée dans un grand nombre d'infrastructures, et notamment pour les problématiques de gestion de l'eau. Les sondes *in situ* de fluorescence pourraient ainsi parfaitement convenir sur des projets tels que les villes intelligentes pour la gestion de la qualité des eaux (CHEN et HAN 2018). Il s'agit de projets visant à optimiser les réseaux de distribution d'eau en fonction des événements survenant dans le système en temps réel, optimisant et améliorant la qualité des services. Il s'agit d'un réseau automatisé et pilotable à distance (vannes, stockages, dérivations, ...) grâce à des capteurs *in situ* mesurant en permanence l'évolution physique et chimique des eaux. L'évaluation en ligne de la qualité des eaux se fera notamment par des dispositifs de fluorescence, capables de détecter des variations

de qualité chimique et/ou biologique.

Il est également possible d'envisager l'utilisation de la fluorescence sur des infrastructures plus spécifiques, comme le traitement des eaux usées (GOFFIN 2017). L'évaluation de leur qualité passe par des tests physiques, chimiques et microbiologiques qui ne sont pas réalisables par un suivi en ligne. Afin de détecter et donc de répondre au plus vite à d'éventuelles pollutions, il est nécessaire de suivre la qualité de l'eau en temps réel. L'utilisation de la fluorescence est là aussi une technique de choix car elle permet également de suivre l'efficacité des différentes étapes du traitement des eaux (KORSHIN, SGROI et RATNAWEERA 2018). Ainsi, les eaux usées sont généralement plus chargées en MODF comparées aux eaux naturelles, avec de fortes intensités de fluorescence pour les pics T et C, et cette MODF va être fortement réduite durant l'épuration. Le pic T va être grandement diminué après l'étape de traitement biologique et pour les traitements par osmose inverse et/ou chloration, le pic C serait alors entièrement supprimé. Les stations de potabilisation de l'eau commencent également à être équipées de capteurs de fluorescence, notamment pour suivre les procédés de coagulation, d'adsorption, de filtration et de désinfection (LI et al. 2020). L'une des principales difficultés rencontrées lors de la potabilisation de l'eau est la formation de sous-produits de désinfection durant la chloration de l'eau (PELEATO, LEGGE et ANDREWS 2018). De manière analogue, le déploiement de sondes tout au long du traitement permet de mieux contrôler l'impact des différentes étapes sur la quantité et la qualité de la MO (SHUTOVA et al. 2016).

Le rôle de la fluorescence pour les problématiques d'eau potable ne s'arrête pas à la gestion et au suivi des installations mais s'intéresse également à la qualité de la ressource brute elle-même. Elle a été utilisée pour détecter par exemple des contaminations fécales (SORENSEN et al. 2018). Ces composés possèdent en effet une forte fluorescence de type tryptophane. En plus de composés organiques, la fluorescence peut permettre de caractériser la qualité microbienne des eaux et plus particulièrement les bactéries *E.Coli* (*Escherichia coli*). Cette détection peut être réalisée à partir de dispositifs légers et facilement transportables (BAKER, CUMBERLAND et al. 2015). Cependant, la littérature n'est pas consensuelle sur cet aspect et certaines études montrent de faibles corrélations entre la fluorescence et les coliformes thermotolérants.

### 3.2.2 Compréhension du milieu naturel : le cas des rivières

Historiquement, les premières utilisations de la fluorescence pour l'analyse de la MOD ont été réalisées dans le milieu marin (COBLE 1996). Devant la pertinence de cette méthode, elle sera ensuite utilisée dans l'ensemble des autres écosystèmes aquatiques. Pour les rivières, elle a notamment permis d'obtenir des informations sur les différentes sources de MOD et leurs variations dans le temps et l'espace.

Dans les eaux douces, la MOD est toujours composée de deux grands groupes, que sont les SH et les substances protéiniques. Les pics observés sont majoritairement, selon la classification de Coble, à l'origine des pics A, C, B et T, les autres n'étant classiquement pas ou peu observés. A partir de ces massifs, les auteurs les partitionnent en au moins deux sous pics, définissant

généralement des couples de longueurs d'ondes d'excitation et d'émission spécifiques (CARSTEA, BAKER et al. 2010 ; HUDSON, BAKER, WARD et al. 2008). En plus de la redéfinition des pics, les analyses PARAFAC permettent également d'identifier différents groupes de composés possédant les mêmes comportements de fluorescence (MARCINEK et al. 2020).

Pour l'identification des sources de MOD, la fluorescence apporte de précieuses informations, notamment par l'étude des pics A et C. Ils représentent les SH qui sont majoritairement issues de la dégradation de la MO des végétaux supérieurs ou des sols. La détection de ces pics et leurs intensités permet alors de suivre les apports allochtones naturels de MOD, apports soumis à la morphologie des sols, aux régimes des précipitations et à la composition des sols et végétaux présents dans le bassin-versant. Ainsi, ces apports au cours d'eau sont soumis aux conditions environnementales et climatiques. Ces pics sont particulièrement significatifs dans des rivières peu impactées par les activités humaines (BAKER et SPENCER 2004a ; CUMBERLAND et BAKER 2007 ; FELLMAN, HOOD et SPENCER 2010 ; HUDSON, BAKER, WARD et al. 2008 ; MARCINEK et al. 2020) et diffèrent selon les saisons (HU et al. 2017 ; MARCINEK et al. 2020). La composition même des pics A et C permettent également de se renseigner sur la composition structurale de la MOD. En effet, il existe une corrélation entre le poids moléculaire des composés et la longueur d'onde de leur couple excitation/émission. Ainsi, ces variations de longueurs d'ondes reflètent les différences d'aromaticité dans les composés (BAKER et SPENCER 2004b).

A l'inverse, les pics T et B correspondent à d'autres sources de MOD. Tout d'abord, ils reflètent classiquement l'activité biologique. Par exemple, les blooms algaux entraînent une forte augmentation de l'intensité du pic T (MARCINEK et al. 2020), ce dernier devenant un indicateur de l'activité biologique. Les pics T et B sont également utilisés comme des indicateurs de l'influence anthropique sur les milieux (BAKER, INVERARITY et al. 2003 ; BAKER et SPENCER 2004b ; HUDSON, BAKER, WARD et al. 2008 ; KHAMIS, SORENSEN et al. 2015) avec cependant une plus forte amplitude pour le pic T par rapport au pic B. Parmi les activités anthropiques identifiées, il est possible de citer les STEU qui marquent un changement net dans les fluorophores observés (BAKER et SPENCER 2004a), ou encore par les activités agricoles (KHAMIS, SORENSEN et al. 2015).

En plus de son utilisation « directe », la fluorescence et l'analyse des fluorophores est de plus en plus envisagée comme le proxy de certains autres paramètres de la qualité des eaux. L'intérêt de ce proxy est la facilité d'obtention des mesures de fluorescence et leurs faibles coûts là où les méthodes directes peuvent se révéler chronophages et particulièrement chères dans le cadre d'un suivi haute fréquence. Ainsi, la spectroscopie de fluorescence moléculaire pourrait à l'avenir remplacer des protocoles existants, notamment pour les obligations du suivi de la qualité des eaux. Parmi les paramètres suivis pour cet objectif, il est possible de citer la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO). Comme la DBO reflète l'intensité de l'activité biologique, plusieurs études se sont penchées sur l'utilisation du pic T comme proxy (HUDSON, BAKER, WARD et al. 2008 ; TRUBETSKAYA et al. 2020) avec notamment des corrélations variables à l'échelle du Royaume-Uni. En effet, ce fluorophore est utilisé notamment pour tracer la production de MOD autochtones issues de l'activité biologique,

et la mesure de ce pic pourrait être opérationnellement préférable par rapport à la mesure de la DBO. Certaines études émettent cependant des réserves sur l'utilisation de ce proxy, notamment pour la DBO<sub>5</sub> (FOX et al. 2018). En effet, le pic T reflète l'activité microbienne à un temps  $t$  là où la DBO représente une consommation sur une durée prédéfinie.

Le pic T n'est pas le seul fluorophore envisagé comme proxy d'une autre mesure physico-chimique. La mesure des teneurs en COD renseigne ainsi sur la quantité de MOD présente en solution. Il est l'un des paramètres clés pour les analyses de la qualité des eaux. Les SH sont les composés majoritaires de la matière organique naturelle (MON) présents dans l'environnement (HUDSON, BAKER, WARD et al. 2008). Ainsi, les fluorophores des substances humiques fournissent un bon proxy des concentrations en COD. L'utilisation du pic A ou du pic C pour servir de proxy va dépendre des études et des sites de mesure. Par exemple, CUMBERLAND et BAKER (2007) obtiennent de meilleurs résultats en utilisant le pic A pour déterminer le COD, avec une corrélation encore plus significative dans les zones faiblement anthropisées. Ils suggèrent également que cette corrélation pourrait servir d'indicateur de l'influence anthropique. Dans l'étude de SNYDER, POTTER et MCDOWELL (2018), le capteur utilisé pour la corrélation avec le COD est un capteur correspondant au pic C.

### **3.2.3 Dynamique de la matière organique dissoute et intérêts de la mesure haute fréquence**

Après avoir déterminé la quantité, la composition et les sources de la MOD, il est intéressant de se pencher sur les dynamiques de cette dernière à toutes les échelles de temps. Ainsi, les analyses à haute fréquence permettent d'étudier plus en détail les procédés photochimiques ou biologiques (SPENCER et al. 2007) dans les systèmes aquatiques.

Des différences de régime peuvent déjà être évoquées à une échelle saisonnière. Comme évoqué dans plusieurs études (MARCINEK et al. 2020; RETELLETTI BROGI et al. 2020), le régime des précipitations hivernales dans les régions tempérées est plus important, favorisant le lessivage des sols. Ainsi, cette saison favorise les apports de MOD terrigène (SH) dans le milieu, alors qu'ils sont bien plus faibles en période estivale. De plus, cette période est propice au développement de l'activité biologique, avec l'augmentation de la température, la diminution du niveau d'eau et la présence de nutriments. Le cumul de cette diminution des apports terrigènes et de la production de MOD autochtone entraîne un réel changement de la fluorescence émise par la MO. Ainsi, en été, l'intensité de fluorescence des protéines a généralement tendance à augmenter, d'autant plus que la masse d'eau est eutrophe, voire hypereutrophe (RETELLETTI BROGI et al. 2020).

Pour le pic C, une étude récente a montré que des variations journalières sont également observées avec un maximum dans la matinée et un minimum en fin de journée (KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020a). Une corrélation significative a pu être calculée avec l'ensoleillement ainsi que le temps écoulé depuis le dernier événement pluvieux. De façon plus générale, les événements pluvieux possèdent un fort impact sur la dynamique de la MOD. Ils sont source de

SH terrigènes de par le lessivage des sols, mais ils ont également été corrélés avec des apports de MO plus labile (KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020a). Une explication possible de ces apports est la rupture des biofilms lors des précipitations ou encore l'intensification des rejets des eaux usées non ou mal traitées.

La mesure haute fréquence à l'aide de sondes spécifiques permet également la détection d'épiphénomènes, qui par leur faible durée de vie, pourraient ne pas être observés dans des conditions d'analyses et de mesures classiques. Par exemple, des pollutions aux hydrocarbures peuvent parfaitement être repérées à l'aide de la fluorescence par de tel dispositifs. Ce fut le cas dans l'étude de CARSTEADT, BAKER et al. (2010) où une pollution au diesel a pu être observée.

## 4 Conclusion

La matière organique est omniprésente dans les écosystèmes aquatiques sous de nombreuses formes. Ce chapitre a permis de faire une synthèse des différentes sources et classifications utilisées dans la littérature pour décrire la MOD. La nature complexe de ces molécules et macromolécules a conduit au développement de nombreuses méthodes analytiques portant sur leur extraction, leur purification, leur concentration et leur analyse.

Parmi toutes ces techniques, les analyses par fluorescence se sont révélées particulièrement adaptées pour l'analyse de la MOD, tout en étant transposables pour des approches en ligne, voire *in situ*. Le phénomène de fluorescence a également été décrit au sein de ce chapitre, de la théorie au fonctionnement technique des appareillages s'attardant également sur les paramètres environnementaux impactant la qualité de ces analyses. Parmi eux, la température et la turbidité seront particulièrement surveillées et font l'objet de l'établissement de méthodes de correction, décrites chapitre 2.

L'utilisation de la fluorescence pour la caractérisation de la MOD est en pleine expansion au cours de ces dernières années. Permettant de discriminer certains fluorophores descriptifs de sa composition, cette technique permet également d'identifier des sources et des natures de MOD spécifiques. La versatilité de cette analyse est telle qu'elle est utilisée dans de nombreux compartiments des écosystèmes aquatiques, et pour répondre à des problèmes divers. Pour les rivières, son utilisation est centrée sur la description des sources de MOD, permettant notamment de discriminer les apports anthropiques des apports naturels. La relative facilité de son déploiement permet également d'envisager ces mesures comme des proxy à l'évaluation de certains paramètres plus complexes et coûteux à analyser, comme peut l'être la  $DBO_5$ , dont le suivi est réglementé. La rapidité de la mesure rend également possible des fréquences de mesure plus importantes, souvent nécessaire au vu de la dynamique de la MOD dans certaines masses d'eau.

La stratégie opérationnelle menée au cours de ce projet est grandement basée sur ces conclusions préliminaires, tout en identifiant les faiblesses et les précautions nécessaires au suivi de la MOD. Le chapitre suivant est donc centré sur la stratégie du suivi de cette MOD à adopter

afin de pouvoir ensuite la décliner sur le terrain pendant une année sur la *MR* à *Hem* (*Hauts de France*). Ce chapitre propose aussi *a posteriori* les limitations de cette stratégie et les pistes possibles d'amélioration d'un tel suivi.





## Chapitre II

# Matériel, méthodes et site d'étude

L'objectif principal de ce travail est de réaliser le suivi quantitatif et qualitatif de la MO afin d'identifier ses sources et d'envisager par la suite une meilleure gestion des cours d'eau. Pour démontrer l'intérêt d'une telle démarche, il a été choisi de travailler sur un site spécifique afin d'y réaliser un suivi temporel basse et haute fréquence (HF) sur une année. Ce type de suivi est particulièrement adapté à l'étude de milieux dynamiques comme celui de la *MR*, le site d'étude sélectionné pour ce projet. Comme décrit section 1.2 page 27, les diversités de sources possibles pour la MO entraînent par nature de grandes variations de quantité et de qualité, sur des échelles de temps très variables, de la journée à la saison. Pour caractériser la variabilité de ces milieux complexes, il est donc nécessaire de développer des outils adaptés, d'un point de vue analytique et temporel.

Pour les études axées sur des temporalités de rejets accidentels et d'évènements météorologiques souvent très transitoires, la solution la plus adaptée est sans doute d'effectuer un suivi *in situ* ou en ligne. Cette méthodologie possède à la fois l'avantage de limiter l'impact de l'opérateur sur la réalisation de la mesure, mais également de pouvoir suivre des paramètres avec des pas de temps faibles. Dans l'idéal, les fréquences de mesure doivent être de deux fois inférieures à celles des processus les plus rapides. Ce principe est connu sous l'appellation de théorème d'échantillonnage (théorème de *Shannon* ou de *Nyquist-Shannon*) (ROMO-CÁRDENAS et al. 2018).

Cependant, l'analyse de la MO nécessite l'utilisation d'appareils spécifiques, notamment basés sur la fluorescence. Ces instruments sont encore difficilement adaptables pour des missions de terrain sans réduction de leur capacité analytique. Ainsi, pour l'étude de paramètres ou d'éléments chimiques spécifiques, il est souvent nécessaire de réaliser des prélèvements d'eau pour effectuer les analyses.

En accord avec les objectifs poursuivis et les nombreuses contraintes techniques, il a été choisi de combiner dans le cadre de cette thèse un suivi en ligne et la réalisation de prélèvements ponctuels. Ainsi, il est possible d'observer des variabilités temporelles de la qualité de la masse d'eau à l'aide d'appareils déployés sur le terrain mais également d'effectuer des analyses plus fines sur la MOD à partir des échantillons prélevés. Ce chapitre se propose donc de présenter en détail le site d'étude ainsi que la stratégie opérationnelle (prélèvements et analyses) mise en place dans le cadre de ce projet.

# 1 Site d'étude : la *Marque Rivière*

Dans le cadre de ce projet, il a été choisi de sélectionner un site d'étude dans le bassin Artois-Picardie. Le choix s'est porté sur la *MR*, une rivière proche de l'Université de Lille pour les raisons suivantes : (i) il s'agit d'une rivière dont la qualité de l'eau évolue rapidement et est sujette à de nombreuses pressions anthropiques ; (ii) la bonne connaissance de cette rivière au travers de plusieurs études antérieures ; (iii) la proximité avec le laboratoire car la stratégie de suivi demande de nombreux déplacements sur le terrain et (iv) des liens privilégiés avec la Métropole Européenne de Lille (MEL) permettant à l'équipe d'avoir accès à des données complémentaires sur certains rejets.

D'une longueur de 32 km et d'un débit moyen à sa confluence de  $1,2\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$ , cette rivière traverse une zone agricole dans sa partie amont et un bassin plus urbain en aval. Elle est alimentée principalement par les eaux de ruissellement et par les eaux des 8 STEU jalonnant son tracé. Ces dernières peuvent contribuer jusqu'à 30 % du débit de la rivière en période d'étiage à proximité du site d'étude. Selon les critères de la directive-cadre sur l'eau (DCE) appliqués en droit français, la qualité chimique et écologique de la *MR* est mauvaise en raison de la présence de quantités importantes d'azote, de phosphore, de pesticides, d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et de substances industrielles comme le nonylphénol.

Le site d'étude ( $50^{\circ}38'43.6$  "N,  $3^{\circ}10'54.5$  "E) est localisé au début de la partie urbaine (figure 13 page suivante), à environ 1 km en aval de la STEU de *Villeneuve d'Ascq (VA)* (144 000 équivalent habitant) et à 300 m en aval du rejet d'un bassin de rétention des eaux pluviales (*Lac du Héron (LdH)*,  $634\,000\text{ m}^3$ ) (IVANOVSKY 2016).

La *MR* a été étudiée dans le cadre de précédentes études qui ont permis de caractériser une partie de son fonctionnement. Il est possible de citer en premier lieu les travaux de IVANOVSKY (2016) et IVANOVSKY et al. (2016) réalisés entre 2014 et 2015. Lors de ces études, il a été observé que la *MR* est très réactive aux pluies, en comparaison avec d'autres rivières du bassin, avec de fortes variations de débit sur des temps courts, indiquant qu'il existe un excellent écoulement des eaux sur le bassin et également des bassins de stockage d'eau de pluies directement reliés à la rivière. Les variations mesurées sur quelques semaines en HF de différents paramètres physicochimiques (turbidité, pH, conductivité...) et chimiques (COT, phosphate, nitrate et ammonium) ont permis de commencer à caractériser le fonctionnement de la rivière au niveau de *VA* avec les impacts du *LdH* et de la STEU qui se surimposent aux processus biogéochimiques se produisant naturellement dans le cours d'eau (CRIQUET et al. 2017 ; IVANOVSKY et al. 2016). Des études plus spécifiques ont également pu être menées sur cette rivière et notamment sur les métaux. Les travaux de SUPERVILLE et al. (2014) se sont par exemple concentrés sur les variations du manganèse à des échelles journalières et saisonnières. Il a ainsi pu montrer que ces variations sont basées sur deux processus antagonistes : la photo-réduction des oxydes de manganèse et l'oxydation biologique du manganèse II. La nature même de ces réactions entraînent des fluctuations sur des cycles journaliers et saisonniers en raison des variations lumineuses et d'intensité de l'activité biologique. D'autres études se sont également penchées

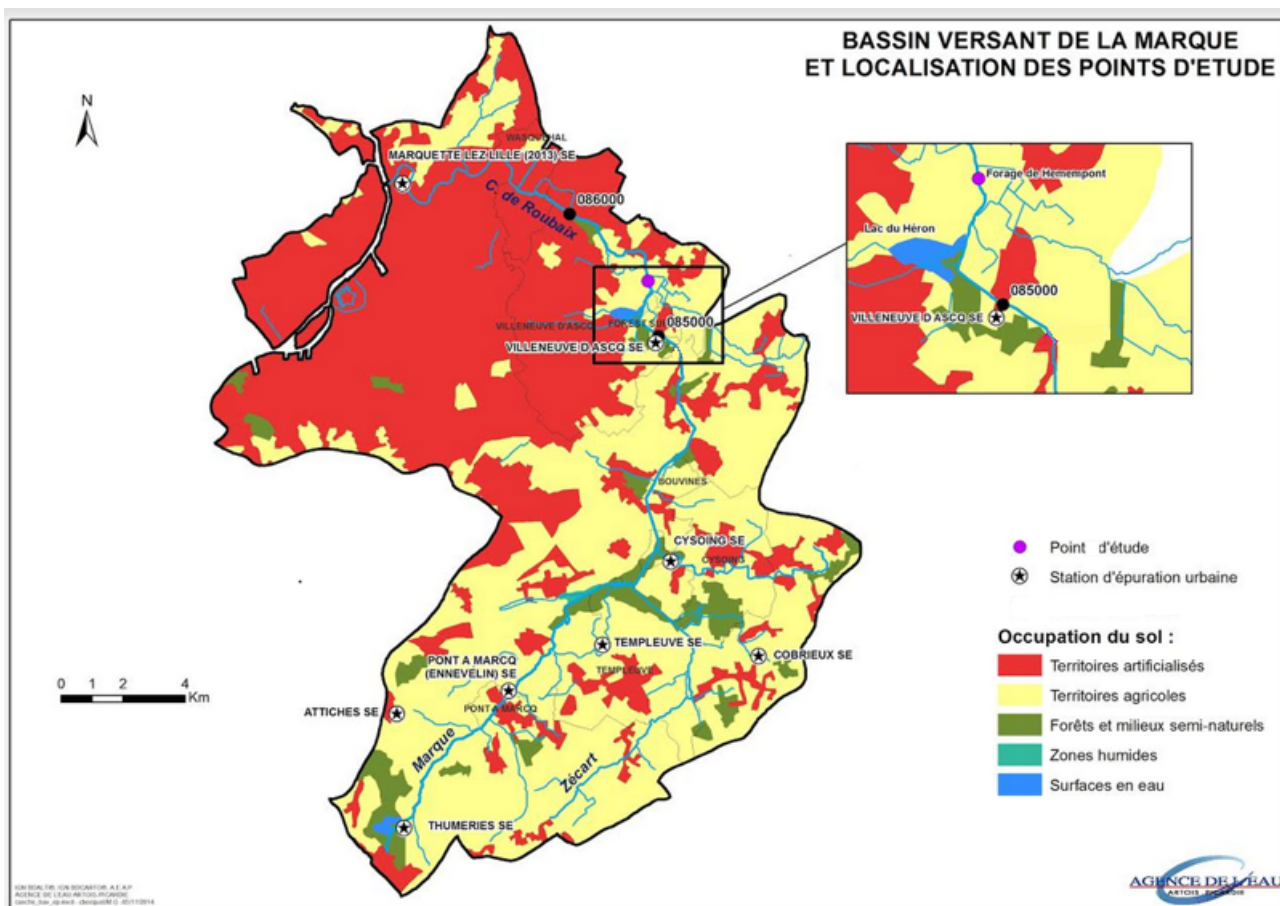


FIGURE 13 – Carte du bassin versant de la *MR* et localisation des points d'étude.

sur des composés inorganiques et paramètres physico-chimiques comme TROMMETTER et al. (2022). Au cours de ce travail, la *MR* a été échantillonnée sur son linéaire parcouru par de nombreuses STEU (figure 13). En plus de souligner l'impact de ces infrastructures sur le milieu, il a été mis en avant le besoin de multiplier les traceurs (béryllium, gadolinium, ...) afin d'évaluer au mieux le suivi de ces apports.

## 2 Stratégie de suivi de la qualité de l'eau

### 2.1 Le laboratoire mobile

Une des parties majeures du projet SUivi de la Matière Organique dans les masses d'eau continentale (SUMO) a été le développement d'un laboratoire mobile (LM) de mesure en ligne. L'intérêt principal de ce type de dispositif est de disposer d'un environnement de travail protégé, propre et modulable, pouvant être déployé à proximité des milieux d'études envisagés, nécessitant uniquement une alimentation électrique (ce qui peut être une contrainte forte). Cette structure permet alors de déployer une grande diversité d'appareillages et de les programmer pour réaliser des suivis en ligne automatisés. Des solutions similaires ont existé précédemment en France, notamment les stations de mesure de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP)



FIGURE 14 – Laboratoire mobile du LASIRE.

(IVANOVSKY et al. 2016), dont les retours d'expériences ont facilité la conception de ce nouveau laboratoire. Quelques rares dispositifs similaires existent en Europe et notamment en Allemagne (MEYER et al. 2021), où 3 stations équivalentes sont utilisées pour effectuer un suivi à la fois temporel mais également spatiale avec des déploiements d'amont en aval. Ces dispositifs de suivi sont également de plus en plus utilisés dans le cadre de projets de suivi continu et long terme de la qualité des eaux, avec par exemple le projet *Ozcar*. Du côté privé, ces solutions se multiplient également avec l'arrivée de start up commercialisant ce type d'infrastructure.

Le LM du Laboratoire de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (LASIRE) est une cabine sur essieu simple, remorquable dont les dimensions sont : *hauteur* = 1,98 m ; *largeur* = 2,16 m et *longueur* = 3,38 m (figure 14). Elle a été reçue en septembre 2020 pour être ensuite équipée pendant les 6 mois suivants, permettant une inauguration et un premier déploiement le 23 mars 2021. Durant cette période, toutes les parties du LM ont été développées, de la création du circuit hydraulique à l'automatisation des appareils en passant par son flocage.

La première étape a donc été la réalisation du circuit d'eau alimentant le laboratoire. Pour ce faire, une pompe immergée (débit maximal :  $15\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ ) achemine l'eau au sein du LM qui circule ensuite à l'intérieur d'une boucle principale horizontale avant d'être évacuée et rejetée

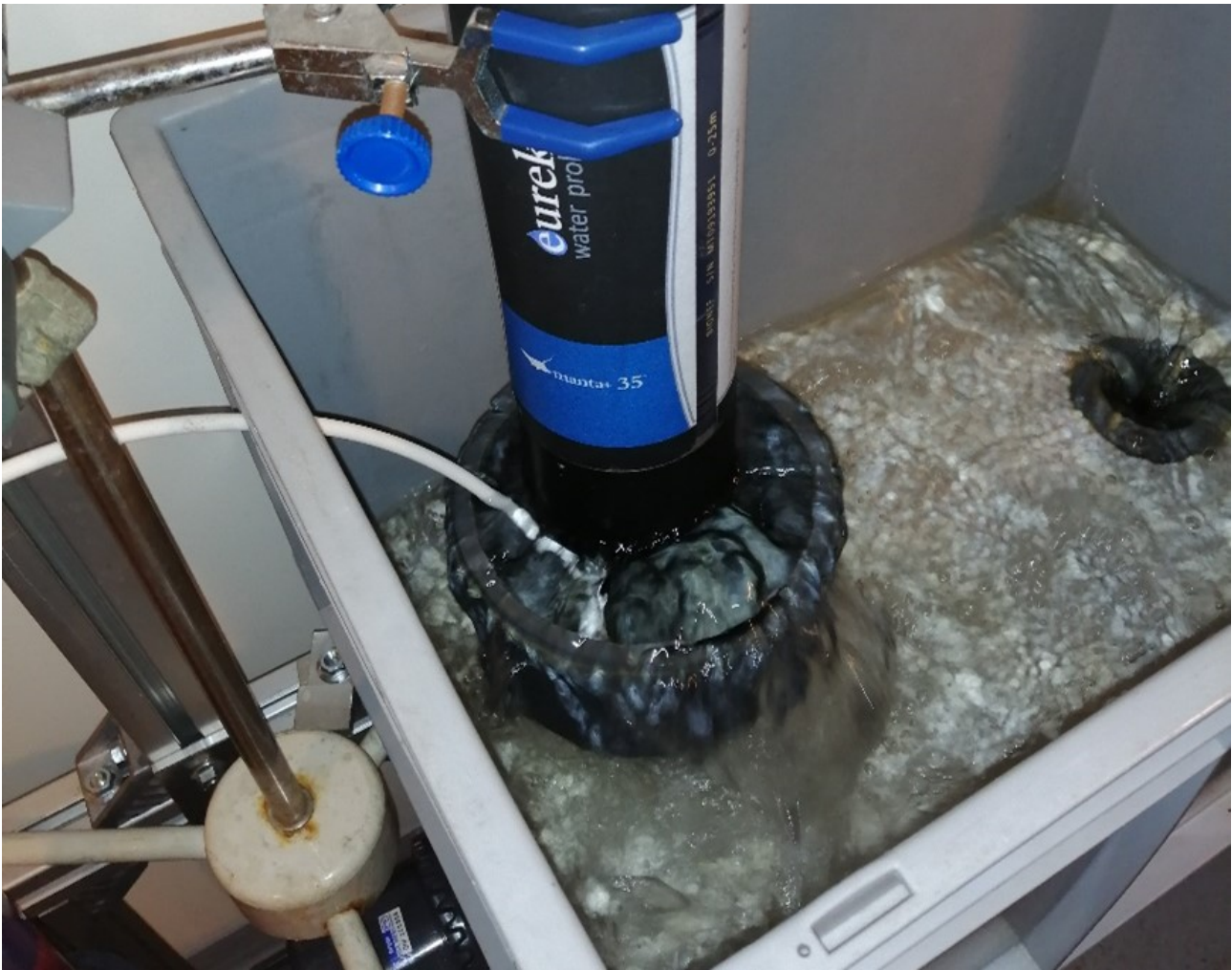


FIGURE 15 – Cellule à débordement en fonctionnement avec l’incorporation de la sonde multiparamètre.

dans le milieu. Sur cette boucle principale, deux vannes sont positionnées en série afin de diriger une partie du flux sur les différents circuits secondaires. Le premier débouche sur une cellule à débordement, permettant de venir immerger la sonde multiparamètre *Manta+35* (*Eureka Water Probes*) (section 3.1 page 67) (figure 15).

Le choix de la cellule à débordement permet d’effectuer des mesures en impactant au minimum la qualité de l’eau et notamment en essayant de préserver le flux particulaire. La seconde vanne alimente différents dispositifs en parallèle. Tout d’abord, un débitmètre de contrôle, puis un filtre (100  $\mu\text{m}$ ) permettant de fournir en eau différents appareils (voltammétrie, analyseurs de nutriments...) ont été montés. Malheureusement, des difficultés techniques n’ont pas permis de mettre en place de manière effective ces appareils lors de ce projet. Le reste de l’eau non filtrée alimente un second piquage pour la cuve du préleveur-filtreur automatique, nommé FILEAU (figure 16 page suivante). Il prélève de l’eau au sein d’une cellule à circulation à l’aide de petits tuyaux de 5 cm connectés à un filtre, ici en fibre de verre. Cette filtration permet une stabilisation relative de l’échantillon, le système n’étant pas réfrigéré. Le débit est réglé afin que l’eau de la cellule de FILEAU se renouvelle en permanence, assurant la cohérence entre la mesure par la sonde et le prélèvement.



FIGURE 16 – Préleveur-filtreur automatique FILEAU.

L'ensemble du système hydraulique est schématisé figure 17 page 64. Il a été pensé comme étant adaptable, permettant la mise en place d'appareils complémentaires en fonction des besoins et des collaborations.

Le LM est également un outil automatique et autonome permettant l'acquisition de données HF (période de 10 minutes). Pour cela, la majorité des appareillages est pilotée à partir d'un script informatique. Ce script est réalisé en langage *Python* et a été entièrement conçu dans le cadre du projet. Il déclenche automatiquement les différents instruments, récupère les données, effectue des prétraitements, gère la réalisation de prélèvements et contrôle le bon fonctionnement global du LM. Une grande partie du développement du LM a donc été centré sur l'automatisation et la communication entre les différents appareils déployés au sein du LM. Afin de contrôler le bon fonctionnement des différentes parties du laboratoire, le script effectue ainsi un certain nombre de contrôles présentés dans le tableau 2 page suivante.

Le système peut ainsi de lui-même arrêter l'ensemble des mesures lorsque des dysfonctionnements se manifestent s'ils sont détectables. Par exemple, le système est capable d'identifier une anomalie au niveau de la pompe en contrôlant à chaque mesure la valeur de la conductivité. Lorsqu'un dysfonctionnement est identifié, la pompe est automatiquement arrêtée, les appareils de mesure sont mis en attente et une notification est envoyée aux opérateurs par messagerie électronique. L'ensemble des avaries pouvant se présenter sur le système est inscrit automatiquement dans un fichier de suivi (fichier « log ») permettant d'assurer une bonne traçabilité des

TABLEAU 2 – Modules de sécurité assurant le bon fonctionnement du LM.

Sécurité	Cause(s)	Principe(s)	Effet(s)
Niveau d'eau dans la cellule à débordement.	Rupture du circuit hydraulique. Pompage insuffisant pour alimenter la cellule.	Comparaison de la conductivité lue par rapport à une valeur seuil.	Coupure des appareillages. Envoi de mails pour prévenir les opérateurs.
Système en maintenance.	Le système est mis en maintenance lors de son entretien.	Vérifie si le système est en maintenance.	Coupe le script et empêche donc la mesure.
Communications avec le préleveur automatique et la pompe.	Dysfonctionnement de la carte relais.	Vérifie si le système se connecte correctement avec la carte relais pilotant les appareillages.	« Coupure » des appareillages. Envoi de mails pour prévenir les opérateurs.
Comptage des seringues disponibles sur le préleveur.	Plus de seringues disponibles sur LEAU.	Décompte des seringues armées après chaque prélèvement effectué.	Envoi un mail lorsqu'il ne reste que 3 seringues armées. Envoi un mail et coupe l'identification et la réalisation de prélèvement lorsque le nombre de seringues disponibles atteint 0.
Réalisation de prélèvement.	Prélèvement entraîné par une mesure aberrante.	La réalisation d'un prélèvement passe par deux étapes : l'identification d'un prélèvement puis sa confirmation. L'objectif est d'empêcher la réalisation d'un prélèvement lorsqu'une seule mesure diffère.	Lorsqu'un prélèvement est identifié, le système se met en attente de la mesure suivante. Si la mesure suivante est effectivement identifiée comme un prélèvement, alors le système réalise un échantillon. Sinon, le système est réinitialisé.
Réalisation des mesures de la sonde <i>Manta+35</i> .	Dysfonctionnement du formatage des données envoyées par la sonde. Mesure aberrante ponctuelle.	Chaque point HF est une moyenne de 10 mesures effectuées à 2sec d'intervalle.	Avant chaque mesure, un balai rotatif est enclenché pour venir nettoyer les capteurs. Le système effectue dix lectures puis les moyennes. De manière aléatoire, les données envoyées par la sonde ne sont pas encodées selon le même formatage. Dans ce cas, la sonde est relancée pour effectuer la mesure.



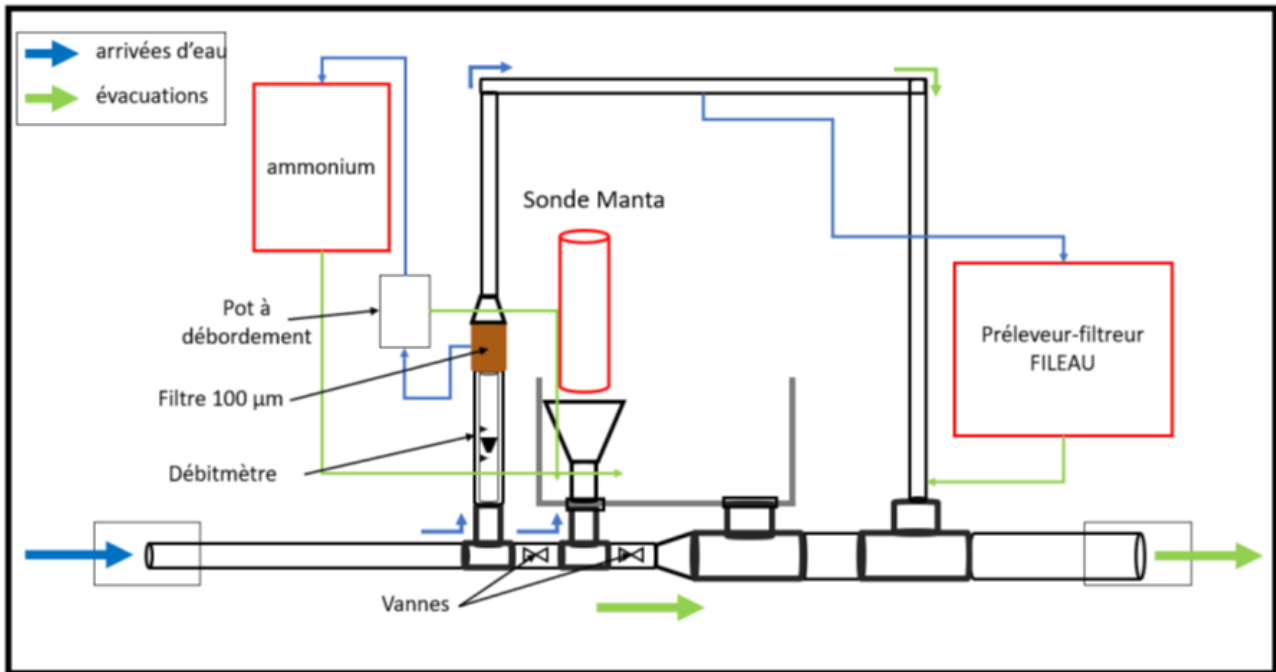


FIGURE 17 – Vue schématique du laboratoire mobile.

événements. Les données générées par le LM sont également transmises sur un serveur *google drive* toutes les 30 minutes. Cela permet d'une part, d'effectuer une sauvegarde des données, mais également de visualiser et de suivre l'évolution des mesures à l'aide d'un script de visualisation à distance accessible aux opérateurs. Par la suite et pour des raisons de sécurité et de sûreté de la donnée, ces envois de données seront effectués sur un serveur propre de l'Université de Lille.

En plus de ces caractéristiques techniques, ce script contient également un module permettant de déclencher le préleveur-filtreur automatique FILEAU. En effet, après chaque mesure effectuée par la sonde multiparamètre, un algorithme de prélèvement optimisé détermine si l'état observé de la qualité de l'eau nécessite la réalisation d'un échantillon. Ce mode de fonctionnement, dynamique et relié directement à l'évolution réelle du milieu, a été développé afin d'optimiser la stratégie d'échantillonnage. Le fonctionnement de cet outil ainsi que les raisons ayant mené à son développement sont discutés dans le chapitre 3.

Entre la conception et les déploiements, de nombreuses améliorations et optimisations ont été réalisées sur le fonctionnement du LM. Pour la plupart, il s'agit de modifications pour essayer de compenser des difficultés techniques constatées tout au long du suivi. L'une des difficultés principales a été le pompage de l'eau de la MR, principalement en période estivale. La grande quantité de macrophytes atteignant la pompe a pu entraîner de manière répétée de fortes diminutions du débit atteignant le LM, occasionnant son arrêt lors de plusieurs événements, notamment pluvieux. Il a alors été choisi d'une part de déployer une crépine sur la pompe, mais également d'augmenter de manière significative les nettoyages manuels de cette pompe, à une fréquence hebdomadaire. Par la suite, lors de la seconde campagne de suivi, un système de « backflush » a également été ajouté afin de nettoyer de manière indirecte la pompe en la coupant

de manière régulière (toutes les 6 heures) afin de permettre une inversion du flux d'eau, chassant les éventuelles accumulations de matière sur la crépine. En parallèle, les fréquences d'étalonnage de la sonde multiparamètre ont été largement augmentées au cours de la seconde période afin d'affiner le suivi métrologique des différents capteurs, passant également à une fréquence hebdomadaire. Des améliorations ont également été apportées sur la partie programmation du LM, avec notamment une mise à jour totale de l'interface de contrôle qui permet maintenant un suivi plus dynamique du fonctionnement des appareils et une consultation facilitée des données.

Le LM reste cependant encore un outil récent, où de nombreuses améliorations sont à prévoir pour les projets futurs. Tout d'abord au niveau du circuit hydraulique, des modifications restent à réaliser sur le piquage et le circuit d'eau qui alimentent FILEAU sur lesquels de nombreuses fuites, débordements et colmatages ont pu être observés. Un dispositif de contrôle permettant d'automatiser le suivi de ce dispositif resterait également à mettre en place. La création d'une nouvelle cellule à débordement à l'aide de l'impression 3D est également envisagée. Ensuite, le suivi métrologique pourrait encore être amélioré avec son incorporation directement au sein de l'interface pilotant le LM. La traçabilité des différentes modifications y serait alors directement implémentée. Des alertes d'étalonnage pourraient être programmées avec la mise en place de cartes de contrôle par exemple, afin d'identifier une dérive éventuelle et ainsi optimiser la fréquence d'étalonnage. Pour finir, une piste d'amélioration non négligeable pourrait être un changement sur la connectivité internet du LM, actuellement basée sur une clé 4G. Le défaut majeur de cette méthode est qu'elle est peu performante sur des zones mal desservies par le réseau. Lors des différentes campagnes réalisées jusqu'à présent, il a été difficile de conserver la connexion internet plus de quelques jours, à la fois dû à ces problèmes de réseau, mais également probablement à la clé 4G elle-même et le logiciel la pilotant. Les modifications mises en place pour compenser ces problèmes de connexion se sont révélées utiles mais insuffisantes et des améliorations sur ce point permettront un meilleur suivi de l'état du LM. Il pourrait même être envisagé de mettre en place un pilotage à distance de certaines fonctions de la station (réalisation d'un prélèvement, lancement d'une analyse particulière, édition automatique de rapports) si le besoin s'en faisait ressentir.

Pour conclure, ce LM est la pièce maitresse de la stratégie opérationnelle de ce projet. Il permet à la fois la réalisation de mesures HF directement en ligne pour accéder à la variabilité temporelle de la rivière, mais également la réalisation de prélèvements d'eau filtrée pour l'analyse de la MOD. Sa conception et son développement ont ainsi constitué une part centrale du déroulement de cette thèse, d'autant plus qu'il s'agit d'un dispositif totalement nouveau pour le laboratoire.

## 2.2 Campagnes de prélèvement et suivis complémentaires

En plus du déploiement du LM, cinq campagnes de prélèvement d'eau ont été réalisées ponctuellement afin de compléter la caractérisation de la *MR* pendant la période estivale (le 16, 23 et 30 juin 2021) avec des conditions météorologiques différentes, et les deux dernières

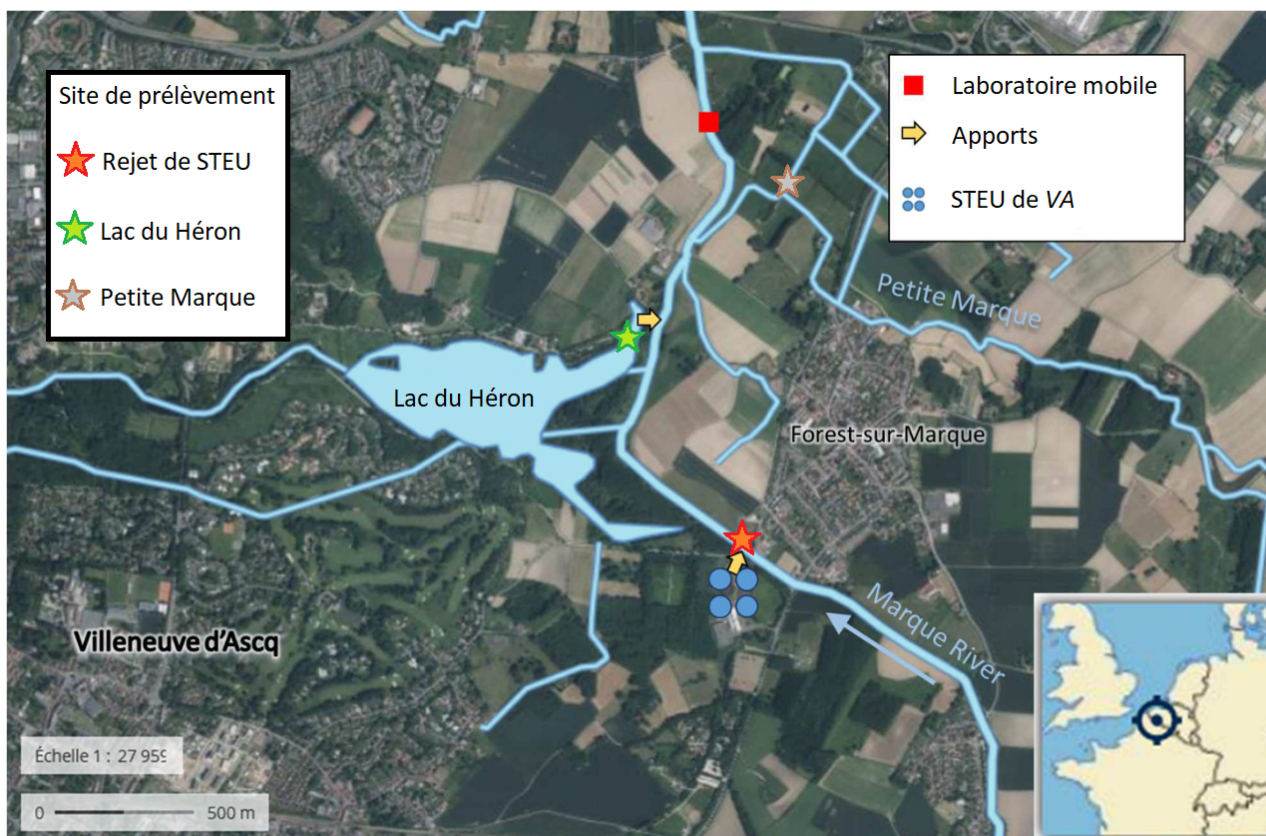


FIGURE 18 – Identification des sites de prélèvement.

à la fin de la période hivernale (le 8 et le 16 février 2022). L'objectif principal visé par ces missions d'échantillonnages est de caractériser la qualité de la MOD sur une partie du linéaire et sur des sources probablement importantes pour le fonctionnement de la rivière. Parmi elles, ont été identifiés le rejet de la STEU de VA, l'aval du *LdH* et la *Petite Marque*. Deux points de mesures supplémentaires ont été choisis : en amont et en aval de la STEU. L'ensemble de ces sites de prélèvements additionnels est présenté figure 18. Lors de ces campagnes de mesure, il a été nécessaire de choisir entre utiliser la sonde multiparamètre ou utiliser d'autres capteurs de terrain. L'utilisation de la sonde *Manta+35* permet de mesurer plus de paramètres sur chacun des sites envisagés, mais nécessite un arrêt temporaire du LM le temps de la réalisation des campagnes. Ainsi, les 3 premières campagnes ont été réalisées avec des capteurs de terrain et les deux dernières à l'aide de la multisonde. Les analyses effectuées sur les différents échantillons prélevés, sont cependant les mêmes que celles effectuées sur les échantillons collectés au sein du LM.

Enfin et avec l'accord de la MEL, il a également été possible de réaliser un suivi d'une semaine directement dans le rejet de la STEU de VA. Effectuée du 10 au 16 mars 2022, cette campagne a été réalisée uniquement avec l'aide de la sonde multiparamètre, après l'arrêt du LM. L'analyse préliminaire des données HF mesurées pendant un an a montré une forte influence de la STEU sur la rivière, d'où l'intérêt de caractériser plus précisément la variation de qualité physico-chimique de ce rejet.

## 3 Matériel et méthodes

### 3.1 Sonde multiparamètre *Manta+35*

Quel que soit le milieu aquatique étudié, l'une des grandes difficultés des analyses environnementales est la complexité du système. Pour être capable de suivre le plus grand nombre de mécanismes possibles, il est nécessaire d'obtenir le maximum de données sur les milieux étudiés. En effet, plus le nombre de paramètres étudiés et la couverture spatiotemporelle sont importants, plus il est possible de statuer sur les mécanismes biogéochimiques ayant lieu dans la masse d'eau. Cependant la mesure de ces paramètres est limitée d'un point de vue opérationnel, et à plus forte raison dans le cadre d'études sur le terrain. Ces limitations peuvent être d'origines matérielles, méthodologiques ou encore techniques.

C'est dans le cadre de ces avancées que de nombreux appareillages pour le suivi de la qualité des eaux ont été mis au point au cours des dernières années. Parmi eux, les sondes multiparamètres apportent une solution opérationnelle de première qualité. Légères et disposant d'une grande autonomie énergétique, elles peuvent être déployées dans divers environnements sur des périodes relativement longues. Il s'agit de dispositifs munis d'un ensemble de capteurs permettant la mesure de paramètres essentiels au suivi de la qualité des eaux. Le choix des capteurs installés sur les sondes va alors dépendre des objectifs de l'étude.

La sonde *Manta+35* (*Eureka Water Probes*) utilisée dans cette thèse est un appareil conçu pour la mesure *in situ* et HF dans les milieux aquatiques. Dans le cadre de cette étude, les paramètres suivis ont été la température, le pH, la conductivité, la turbidité, le dioxygène dissous, la CDOM (*Colored Dissolved Organic Matter*) et le tryptophane. Les spécificités techniques données par le constructeur sont présentées tableau 3 page suivante. Le choix de ces paramètres a été effectué à partir du catalogue disponible chez le fournisseur, en accord avec les objectifs de ce projet. Les domaines optiques des sondes de fluorescence (*Cyclops-7F*, *Turner Designs*) (maximums / largeurs spectrales) issus du descriptif technique du fournisseur sont :

- CDOM : excitation = 325 / 120 nm ; émission = 470 / 60 nm ;
- Tryptophane : excitation = 275 nm ; émission = 350 / 55 nm.

Cette sonde peut être alimentée sur secteur ou par un dispositif de batterie interne, en fonction de l'application envisagée. Les données recueillies par les différents capteurs peuvent ensuite être stockées directement sur l'appareil ou être transférées sur un ordinateur.

Pour piloter cette sonde, un logiciel est fourni par le constructeur. Il permet d'afficher en temps réel les différentes valeurs mesurées par les capteurs, de définir le pas de temps séparant chaque mesure, de sélectionner l'emplacement de la sauvegarde des données, de déclencher le balai rotatif de nettoyage ou encore de réaliser l'étalonnage des différents capteurs. Il permet également de sauvegarder l'ensemble de ces décisions pour programmer en amont la sonde avant un déploiement *in situ*.

Une seconde méthode de communication avec la sonde est de passer par le protocole de

TABLEAU 3 – Caractéristiques techniques des sondes de la *Manta+35* (*Eureka Water Probes*).

Sonde	Unité	Plage	Résolution
Température	°C	−5 à 50	0,01
pH	pH	0,5 à 12	0,01
Conductivité	$\mu\text{S cm}^{-1}$	0 à 100	4 chiffres
Oxygène dissous optique	$\text{mgL}^{-1}$ / % Saturation	0 à 20 / 0 à 200	0,01 / 0,1
Turbidité	NTU	0 à 3000	0,1
CDOM / FDOM	$\mu\text{gL}^{-1}$	0 à 1250	0,15
Tryptophane	$\mu\text{gL}^{-1}$	0 à 1000	3

communication RS-232. L’opérateur peut ainsi développer des scripts en différents langages informatiques afin d’effectuer un ensemble d’actions sur la sonde. Cette voie de communication permet une plus grande flexibilité pour le contrôle de la sonde et donc de répondre à des besoins spécifiques et personnalisés, tout en palliant certains oublis du logiciel originel.

### 3.1.1 Caractérisation des sondes de fluorescence

Comme pour tout appareil, il est nécessaire de connaître la performance réelle de la sonde avant de pouvoir l’utiliser sur le terrain. De plus, les mesures de fluorescence sont sensibles à certains paramètres environnementaux, tels que la température ou la turbidité. Afin d’obtenir des données fiables et comparables, il est impératif d’étalonner les deux capteurs de fluorescence CDOM et tryptophane mais également d’évaluer l’impact des facteurs environnementaux afin de corriger leur signal. De nombreuses études portent sur ces corrections (KHAMIS, SORENSEN et al. 2015 ; WATRAS et al. 2011) et il existe notamment des procédures proposées par certains auteurs pour procéder à des analyses de fluorescence les plus robustes possibles (CARSTEA, POPA et al. 2020 ; GOFFIN et al. 2020).

La caractérisation de la sonde *Manta+35* s’est basée essentiellement sur les deux capteurs de fluorescence. Elle a été la même pour le capteur CDOM et tryptophane et s’est articulée autour de plusieurs étapes. La première a été une étape d’étalonnage de la sonde, suivie de la détermination de ses performances propres avec le calcul de sa limite de détection et de sa répétabilité entre autres. La seconde étape a été l’étude de l’influence de la température sur la mesure, ce qui permet d’établir une équation de correction. La dernière étape a été une étude de l’influence de la turbidité sur les mesures de fluorescence, permettant là encore de corriger les biais causés par ce facteur.

**Étalonnage des sondes de fluorescence** La première étape dans la caractérisation des capteurs CDOM et tryptophane de la sonde *Manta+35* est la réalisation d’un étalonnage. L’objectif de ce dernier est d’exprimer le signal mesuré directement par la sonde dans une unité pouvant être comparée à différents travaux publiés. Pour ce faire, des étalons de MOD sont

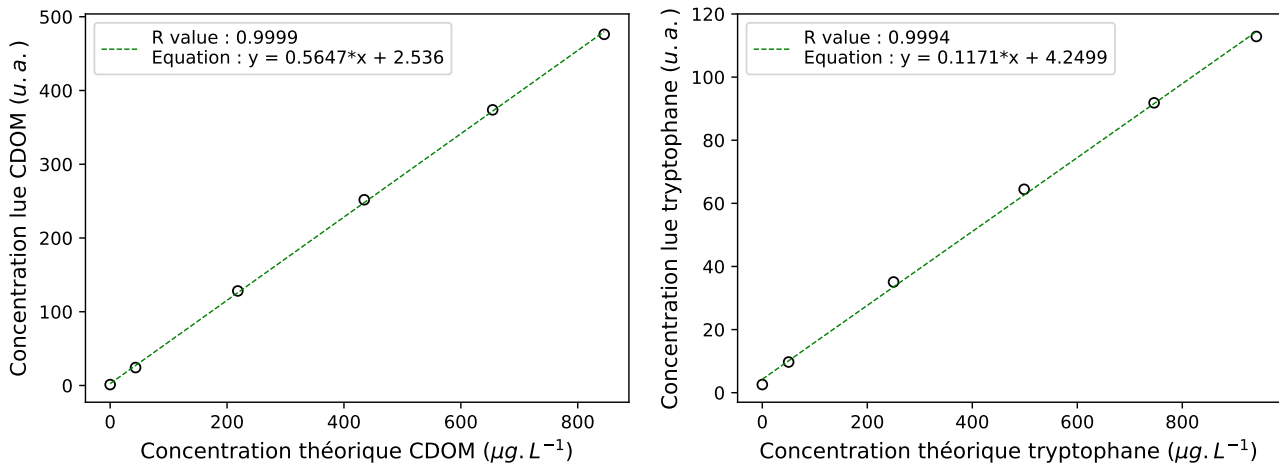


FIGURE 19 – Droites d'étalonnage des sondes CDOM et tryptophane.

utilisés pour caractériser les deux sondes, avec du sulfate de quinine pour la CDOM et du tryptophane pour la sonde tryptophane, composés correspondant aux domaines optiques des capteurs. Ces deux étalons sont classiquement utilisés dans la littérature pour l'étalonnage de sondes similaires.

Les deux droites d'étalonnage obtenues (figure 19) présentent le signal brut lu par la sonde exprimé en unité arbitraire (u.a.) et les concentrations en tryptophane et sulfate de quinine sont exprimées en  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Une fois les droites d'étalonnage réalisées, il est intéressant de se pencher sur les performances du capteur étudié. Pour ce faire, les deux capteurs ont été soumis à plusieurs tests décrits au sein de la norme *NFEN17075* (2018) permettant de déterminer leurs performances métrologiques.

Il est possible de déterminer la répétabilité, le biais, l'écart au modèle linéaire et la limite de quantification en utilisant un même protocole, compris au sein de la norme *NFEN17075* ainsi que le fascicule *AFNOR FD T90-076*. Ce procédé peut être effectué selon la méthodologie suivante :

- Préparer 5 solutions étalon couvrant la plage de mesure du dispositif de mesure en continu ;
- Exposer le dispositif de mesure successivement à ces 5 solutions étalon dans l'ordre ascendant. S'assurer que les mesures sont stables avant de noter les mesures ;
- Répéter l'opération dans l'ordre descendant de concentration ;
- Répéter au minimum 2 fois la séquence complète.

Une fois ces données exprimées en  $\mu\text{g L}^{-1}$ , il est possible de calculer certaines performances métrologiques. Les résultats pour les deux capteurs sont présentés tableau 4 page suivante et tableau 5 page 71. Les définitions de ces performances métrologiques ainsi que leur méthode de calcul sont tirées du fascicule *AFNOR FD T90-076* et sont présentées dans la section A page 210.

TABLEAU 4 – Données de la caractérisation de la performance du capteur CDOM et traitement statistique.

Données	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5
Valeur de référence ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	43	218	434	654	845
Série 1 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	43,06	216,14	443,27	660,99	837,14
Série 2 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	39,61	218,13	442,62	655,88	836,94
Série 3 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	39,92	221,59	445,18	654,02	824,28
Série 4 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	39,47	223,05	445,13	661,47	841,34
Série 5 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	40,40	221,66	435,31	644,94	828,76
Série 6 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	38,73	223,66	436,35	661,28	839,03
Moyenne ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	40	221	441	656	835
Biais (%)	6,5	1,2	1,7	0,4	-1,2
Incertitude type (%)			6,5		
Écart type ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1,5	2,9	4,3	6,5	6,6
Répétabilité (%)	3,5	1,4	1,0	1,0	0,8
Répétabilité max (%)			1,4		
Limite de quantification ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			15		
Écart à la droite de meilleur ajustement ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	-2,8	-2,6	7,0	2,0	-11
Écart à la droite de meilleur ajustement (%)	-6,6	-1,2	1,6	0,3	-1,3
Linéarité (%)			6,6		
Critère de performance combinée (%)			11		

TABLEAU 5 – Données de la caractérisation de la performance du capteur tryptophane et traitement statistique.

Données	Point 1	Point 2	Point 3	Point 4	Point 5
Valeur de référence ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	55	274	548	822	1040
Série 1 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	42,75	286,05	558,02	825,22	1033,11
Série 2 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	45,10	287,22	563,33	828,12	1038,10
Série 3 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	44,61	295,55	607,85	830,44	1052,02
Série 4 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	47,53	290,14	567,44	843,13	1049,30
Série 5 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	50,03	305,70	564,99	845,13	1050,08
Série 6 ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	51,24	299,55	566,33	874,048	1054,92
Moyenne ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	47	294	571	841	1046
Biais (%)	17	-6,9	-4,1	-2,3	-0,6
Incertitude type (%)			17		
Écart type ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	3,3	7,7	18	18	8,7
Répétabilité (%)	6,0	2,8	3,3	2,2	0,8
Répétabilité max (%)			3,3		
Limite de quantification ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )			33		
Écart à la droite de meilleur ajustement ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	-8,5	18	18	11	-4,8
Écart à la droite de meilleur ajustement (%)	-16	6,4	3,2	1,3	-0,5
Linéarité (%)			16		
Critère de performance combinée (%)			47		



La fiabilité globale des mesures peut alors être exprimée comme la combinaison des performances individuelles sous la forme d'une caractéristique de performance combinée exprimée en tant qu'incertitude de mesure. Elle est donc déterminée à partir de plusieurs caractéristiques statistiques qui sont ici le biais, la répétabilité et la linéarité.

Le *biais max* représente le biais maximum sur la plage de mesure, c'est-à-dire : 6,5 % du Point 1 pour la CDOM et 17 % du Point 1 pour le tryptophane.

La *répétabilité max* est la valeur de répétabilité maximum sur la plage de mesure (à l'exception du Point 1). Pour le capteur CDOM, cette valeur est déterminée à 1,4 % et pour le capteur tryptophane à 3,3 %.

La *linéarité* est la mesure de l'écart entre les valeurs mesurées par le capteur et la droite de meilleur ajustement, passant par l'origine. La valeur de linéarité retenue est alors la linéarité maximum sur la plage de mesure, soit ici 6,6 % pour la CDOM et 15 % pour le tryptophane.

La *limite de quantification* est fixée à  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la CDOM et à  $33 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le tryptophane. Il est également possible de déterminer la limite de détection de la sonde comme trois fois l'écart-type au point de plus faible concentration, soit ici une *limite de détection* fixée à  $4,5 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la CDOM et à  $9,9 \mu\text{g L}^{-1}$  pour la sonde tryptophane.

La *performance combinée* est alors de 11 % pour la sonde CDOM et de 47 % pour la sonde tryptophane, ce qui représente l'incertitude maximum pouvant être observée sur ces deux capteurs, c'est-à-dire pour les valeurs proches du Point 1, aux alentours de  $43 \mu\text{g L}^{-1}$  et  $52 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivement pour les deux sondes. Ces valeurs peuvent être considérées comme acceptables pour des appareils de terrain, bien que la sonde tryptophane présente de fortes incertitudes sur les valeurs de faibles concentrations.

**Impact de la température** La température impacte fortement les mesures de fluorescence. Son augmentation entraîne une diminution de l'intensité de fluorescence, par l'augmentation des chocs intermoléculaires entraînant une dispersion énergétique non émettrice de photons. Il est ainsi nécessaire de corriger les valeurs de fluorescence observées en fonction de la température pour obtenir des données comparables.

Pour ce faire, l'évolution du signal sur une plage de température a été étudiée au laboratoire. Pour chaque sonde, des solutions étalon sont ainsi mesurées en faisant évoluer la température de la solution (5 - 30 °C) au sein d'un bain thermostaté. Conformément à la théorie, l'intensité de fluorescence diminue linéairement avec l'augmentation de la température pour les deux sondes, quelles que soient les concentrations des solutions étalons (figure 20 page suivante).

Afin de pouvoir comparer les valeurs de fluorescence obtenues lors des campagnes de suivi, il a été nécessaire de les normaliser à une température de référence, fixée arbitrairement à 20 °C. Pour ce faire, l'équation de correction développée par WATRAS et al. (2011) a été utilisée (équation (6) page suivante).

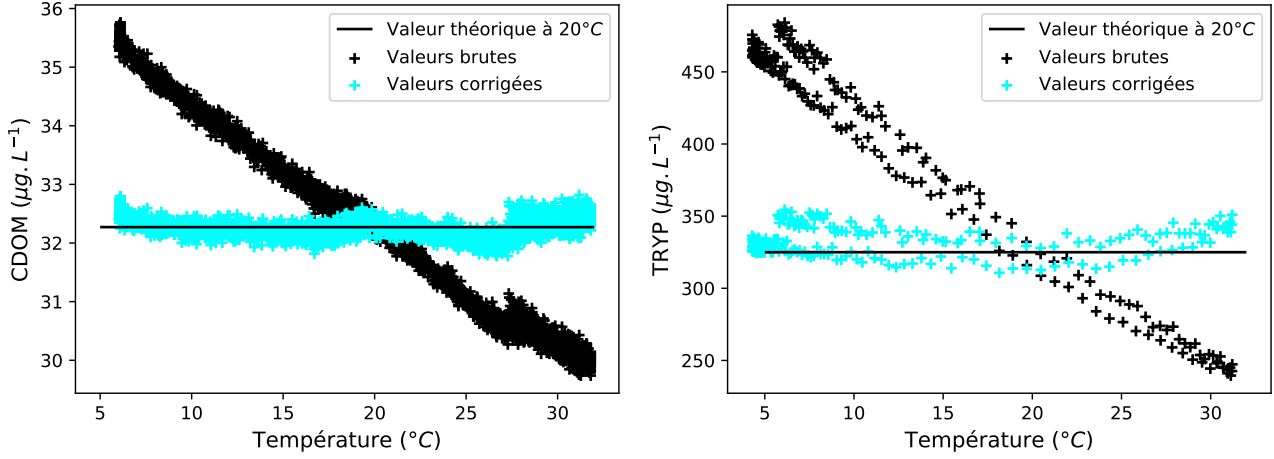


FIGURE 20 – Effets de la température sur la mesure des sondes de fluorescence.

$$Signal_{CorrTemp} = \frac{Signal_{Mes}}{1 + \sigma \times (Temp_{Ref} - Temp_{Mes})} \quad (6)$$

Pour réaliser cette correction, il est nécessaire de calculer le coefficient de correction  $\sigma$  pour chaque sonde. La première étape est d'effectuer une régression linéaire afin de modéliser à l'aide d'une fonction affine l'évolution de la fluorescence en fonction de la température. La seconde étape est ensuite de calculer le coefficient de correction à partir de la pente de ces équations et de la valeur du signal à la température de référence choisie, soit ici à 20 °C. Ce calcul s'effectue avec l'équation (7).

$$\sigma = \frac{pente}{Signal_{20^{\circ}C}} \quad (7)$$

Ainsi, à l'aide de ce coefficient de correction, il est possible de normaliser les valeurs de fluorescence à la température de référence, comme illustrée figure 20. Ces corrections semblent satisfaisantes pour les deux sondes, avec un retour à la valeur mesurée à 20 °C sur l'ensemble de la plage de température suivie. La majeure partie de l'erreur est possiblement issue de l'écart des valeurs observées entre la montée et la descente en température, où une hystérésis est observée. Il s'agit d'un phénomène déjà observé expérimentalement (KHAMIS, SORENSEN et al. 2015), dont l'une des explications serait une différence entre la température mesurée et la température interne du capteur de fluorescence, entraînant un décalage des valeurs lues. Il est également à noter que les erreurs les plus importantes se situent aux températures extrêmes de la plage suivie, températures rarement atteintes au sein du milieu aquatique étudié.

**Impact de la turbidité** Le second paramètre étudié impactant le signal de fluorescence est la turbidité. En effet, la présence de particules en suspension dans la solution entraîne généralement une diminution du signal. Ainsi, pour pouvoir comparer les différents résultats lors de la campagne de mesure, il a été choisi de normaliser les valeurs lues à 0 FNU, et donc

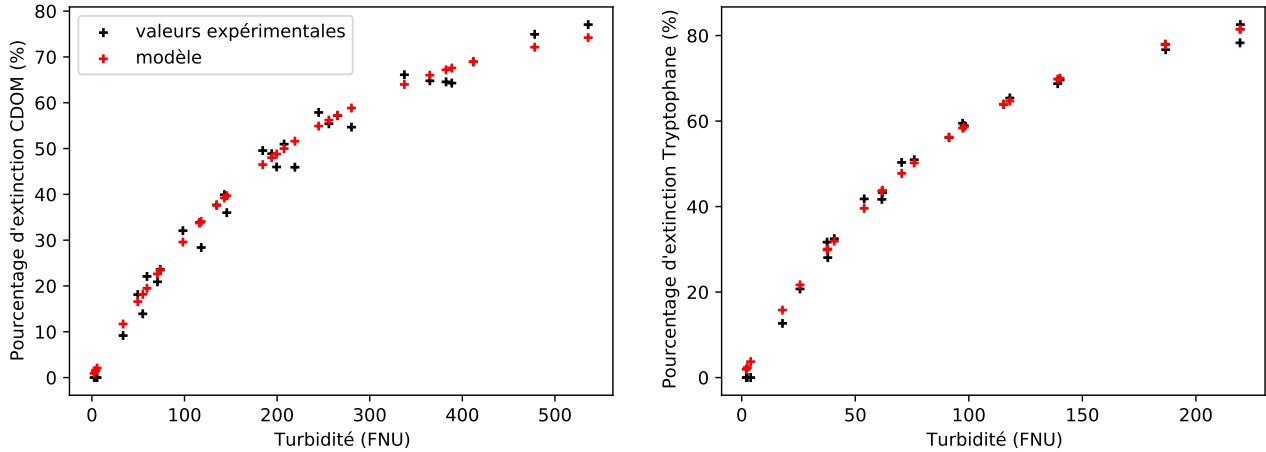


FIGURE 21 – Evolution du taux d’extinction de la fluorescence par la turbidité.

de compenser l’influence de l’augmentation de la turbidité sur le signal.

Pour ce faire, les étalons de matière organique utilisés lors des tests précédents ont été suivis à des concentrations précises lors d’ajouts de particules. Pour augmenter la turbidité, des ajouts progressifs de sédiments collectés sur le site d’étude ont été réalisés. Cette méthode a été retenue car elle permet de s’approcher de la qualité des particules pouvant être présentes dans le milieu suivi et donc d’approximer au mieux l’impact de la turbidité sur la mesure, comme conseillé dans la littérature (GOFFIN et al. 2020 ; KHAMIS, SORENSEN et al. 2015). Les sédiments sont préalablement rincés à l’eau et centrifugés plusieurs fois afin d’éliminer la MO qui pourrait être relarguée. Des tests ont également été conduits pour vérifier qu’à la suite de ces rinçages, les relargages de matière organique fluorescente étaient négligeables.

L’évolution de la fluorescence est alors suivie lors de l’ajout de sédiments jusqu’à obtenir une turbidité avoisinant les 400 FNU pour la CDOM et 200 FNU pour le tryptophane. Les résultats sont présentés pour les deux capteurs figure 21, cumulant les résultats de plusieurs expériences avec des concentrations de MOD différentes. Les valeurs de fluorescences sont ainsi exprimées en pourcentage d’extinction par rapport à la valeur initiale (avant ajout de sédiments) afin de comparer l’ensemble des tests.

Les résultats indiquent comme prévu une diminution de l’intensité de fluorescence avec l’augmentation de la turbidité, indépendante de la concentration en MOD. Il apparaît également que le signal en tryptophane est plus impacté par la turbidité que celui de la CDOM, avec 80 % d’extinction atteint à 200 FNU là où la CDOM ne présente qu’environ 50 % d’extinction à ce niveau de turbidité.

L’idée principale pour corriger l’effet de la turbidité est d’utiliser la valeur de turbidité mesurée par la sonde. Il a donc été nécessaire de développer un modèle mathématique permettant de déterminer le pourcentage d’extinction de fluorescence. L’équation (8) page suivante présente la solution mathématique choisie, adaptée aux observations effectuées sur le site d’étude (SARACENO, SHANLEY et al. 2017) et dérivée des méthodes de corrections précédemment dé-

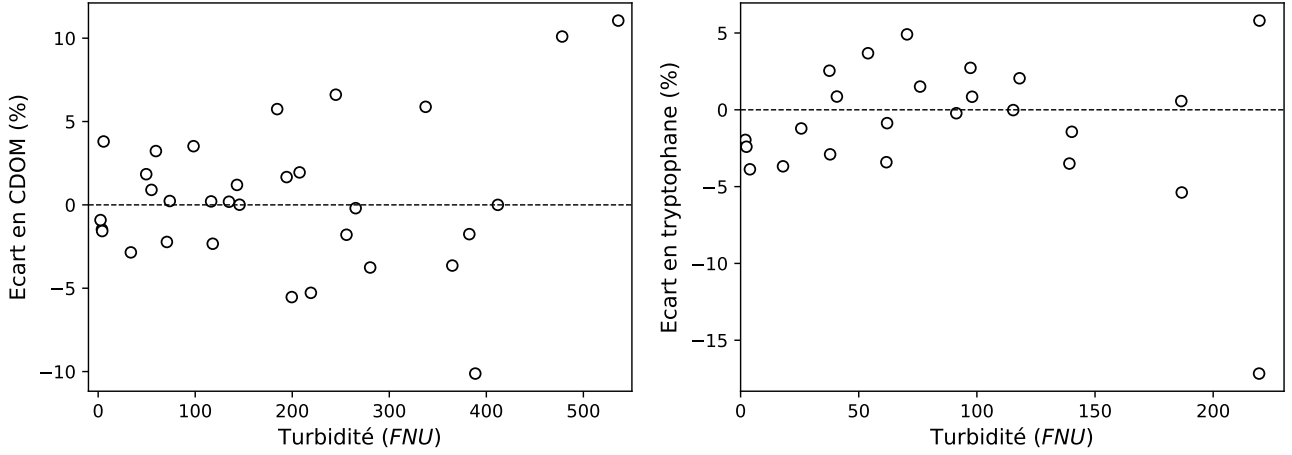


FIGURE 22 – Ecart en % entre les valeurs mesurées par les sondes CDOM et tryptophane en absence de turbidité et les valeurs corrigées générées par le modèle correctif en fonction de la turbidité.

veloppées (KHAMIS, SORENSSEN et al. 2015).

$$\%Extinction = C0 \times (1 - e^{-\frac{turbidité}{k}}) \quad (8)$$

Où  $k$  et  $C0$  sont deux coefficients optimisés lors de la création du modèle, différents pour chacune des sondes. Pour la sonde CDOM les valeurs obtenues sont 0,81 et 216,21 pour  $C0$  et  $k$  respectivement et pour la sonde tryptophane 0,90 et 93,1. Ainsi il est possible à partir de la turbidité mesurée par la sonde de déterminer le pourcentage d’extinction. A partir de ce dernier, la normalisation du signal de fluorescence est effectuée à partir de l’équation (9).

$$Signal_{CorrTurb} = \frac{Signal_{Brut}}{1 - \%Extinction} \quad (9)$$

Une fois normalisé, il est possible de vérifier la justesse du signal ainsi corrigé. Pour ce faire, les données de fluorescence corrigées en fonction de la turbidité sont comparées aux valeurs initiales (soit avant l’ajout de sédiments). Les résultats de ces comparaisons pour les deux sondes sont présentés figure 22.

Ainsi, les données corrigées présentent des écarts relativement faibles par rapport aux valeurs initiales de fluorescence en l’absence de turbidité. Il apparait également que le modèle est plus performant sur le domaine de turbidité faible (0 – 150 FNU) que sur les hautes turbidités où des écarts plus importants apparaissent.

Globalement, il ressort de ces analyses métrologiques des résultats satisfaisants pour la sonde CDOM et des résultats plus mitigés sur la sonde tryptophane. Il reste important de noter qu’il s’agit de dispositifs ayant la vocation d’être utilisés directement *in situ*, ce qui ne permet pas d’obtenir des performances identiques aux méthodes de laboratoire en termes d’incertitude de mesure. Il reste important à signaler que les sondes sont relativement robustes avec une durée

de vie estimée à 3 ans. Les parois des capteurs restent dans l'ensemble propres mêmes après des épisodes très turbides grâce à l'utilisation régulière du balai. Ainsi, bien que ces sondes fassent l'objet d'un nettoyage à minima hebdomadaire comme le reste de la sonde *Manta+35*, il a semblé plus que suffisant de vérifier leur étalonnage uniquement toutes les deux semaines. Cependant, et comme il sera discuté dans le chapitre 4, un nettoyage hebdomadaire à l'acide semble nécessaire, notamment pour des risques d'absorption de cations à la surface des sondes.

Il est à noter que les augmentations de température comme de turbidité ont tendance à diminuer le signal mesuré par les sondes, ce qui altère leurs performances. Les valeurs de détections limites présentées précédemment sont donc des valeurs calculées dans les conditions de référence mais peuvent augmenter dans des conditions plus extrêmes.

## 3.2 Matériels de mesure en laboratoire

La méthodologie mise en place dans la cadre de ce projet repose en partie sur l'analyse des échantillons collectés de manière pertinente afin de décrire au mieux la MOD. Pour ce faire, une grande partie des analyses effectuées sur les prélèvements se concentre sur la caractérisation de la MOD.

En termes de limitation sur cette méthodologie, deux points sont principalement à évoquer. Le premier est le volume d'eau pouvant être prélevé à l'aide de FILEAU. Les seringues armées permettent de collecter environ 40 mL d'eau filtrée, ce qui limite à la fois le nombre de méthodes analytiques envisageables mais surtout ne permet pas la réalisation de répliques. La seconde difficulté présente est la conservation des échantillons entre leur prélèvement au sein du LM et leur analyse au laboratoire. Pour des raisons de répétabilité, le LM est climatisé à une température fixe ( $20 \pm 3$  °C), conduisant à une évolution si constatée, plus homogène des échantillons. Ensuite, le fonctionnement même du LM permet l'émission d'alertes pour les opérateurs lors de la réalisation de prélèvements, leur donnant la possibilité d'intervenir au plus tôt pour collecter les échantillons et réaliser les analyses. La filtration en ligne du préleveur reste le facteur de stabilisation de l'échantillon principal, la plupart des micro-organismes étant retirés de la solution lors du passage à travers les membranes (fibre de verre avec seuil de coupure à  $0,7 \mu\text{m}$ ). Cependant, la stratégie globale appliquée est d'effectuer l'ensemble des analyses le plus rapidement possible (dans les jours suivant le prélèvement) sous réserve de faisabilité (temps machine, disponibilité des opérateurs).

### 3.2.1 Analyseur de carbone organique dissous

La première analyse effectuée consiste à mesurer la teneur en COD présente dans l'échantillon. Pour se faire, un COT-mètre double faisceau (*Shimadzu*, TOC-VCSH) est utilisé. Cet appareil permet de mesurer le NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) en séparant le carbone organique et le carbone inorganique dissous par ajout d'acide chlorhydrique (2 M) suivi d'un bullage permettant ainsi d'éliminer le carbone inorganique et les composés organiques volatils.

Le reste de l'échantillon passe alors au sein d'un four (680 °C) pour subir une combustion qui à l'aide d'un catalyseur de platine permet de transformer le carbone organique en CO<sub>2</sub>. C'est la concentration de ce dernier qui est par la suite mesurée au sein d'une cellule infrarouge.

A noter que des appareils de suivi du COD sont utilisables pour du suivi en ligne à haute fréquence. Ce type d'appareillage a par exemple été utilisé lors d'une étude précédente sur la *MR* (IVANOVSKY et al. 2016). Il est d'ailleurs prévu d'équiper le LM du LASIRE avec un de ces appareils, ce qui augmentera le nombre de paramètres suivis, et donc permettra une meilleure définition temporelle de l'évolution du COD du milieu étudié.

### 3.2.2 Spectromètre UV-Visible

Les mesures des spectres d'absorbance UV-Visible ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre (*Agilent*, Cary UV-Vis) au moyen d'une cuve en quartz de trajet optique de 1 cm. Comme sur l'ensemble des méthodes, les échantillons sont généralement analysés par séries et un blanc à l'eau ultra pure est réalisé de manière systématique avant chaque série, blanc automatiquement soustrait sur les échantillons suivants.

L'un des intérêts majeurs des mesures en UV-Visible pour la caractérisation de la matière organique est le calcul du  $SUVA_{254}$  (*specific ultraviolet absorbance*), grandeur permettant d'approximer le caractère aromatique de la MOD. Il est déterminé comme le rapport entre l'absorbance (ici à 254 nm) et la concentration en COD (équation (10)).

$$SUVA_{254} = \frac{Abs_{254}}{[COD]} \times 100 \quad (10)$$

Avec  $Abs_{254}$  l'absorbance à 254 nm ( cm<sup>-1</sup>) et [COD] la concentration en carbone organique dissous (mgCL<sup>-1</sup>).

Les valeurs de  $SUVA_{254}$  inférieures à 3 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> (normalisées par le trajet optique) sont caractéristiques d'eaux contenant principalement de la matière organique non humique, hydrophile et de faible poids moléculaire. A l'inverse, des valeurs supérieures à 4 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> indiquent une composition en matière organique hautement hydrophobe, aromatique et avec un poids moléculaire important (ŚWIETLIK et SIKORSKA 2006).

### 3.2.3 Spectromètre de fluorescence 3D

Pour la réalisation de MEEF, deux spectrofluorimètres ont été utilisés (changement d'appareil avec l'arrivée de travaux conséquents au laboratoire) : *HORIBA*, fluorolog ; *HORIBA*, fluoromax. Les sources lumineuses sont des lampes au Xénon (500 et 150 W, respectivement) et les échantillons sont de nouveau analysés au moyen d'une cuve en quartz (chemin optique : 1 cm) (figure 8 page 41). Les gammes spectrales utilisées pour les mesures sont les suivants : 250 - 450 nm avec une résolution de 5 nm pour l'excitation et 300 - 600 nm pour l'émission avec là encore une résolution spectrale de 5 nm.

Avant chaque série d'analyses, la mesure d'un blanc d'eau ultra pure est également réalisé. Ces blancs sont notamment importants pour la normalisation des MEEF à l'aide de l'aire du pic de la diffusion *Raman*. Les échantillons sont dilués de manière préalable afin de diminuer les éventuels effets de filtre interne. Le fonctionnement de l'appareil est décrit plus en détail section 2.2 page 40.

### 3.2.4 Chromatographie ionique

En plus des analyses présentées ci-dessus qui ont pour objectif principal de caractériser la MOD, il a été choisi d'utiliser une chromatographie ionique afin de suivre la concentration de certains anions. En effet, leurs variations vont permettre de mieux comprendre les phénomènes majoritaires présents au sein de la rivière, et donc de compléter les informations obtenues par le biais de la sonde multiparamètre. L'appareil utilisé ici est une chromatographie ionique Dionex ICS 3000 (*Ion Chromatographie System*), avec une phase mobile constituée d'hydroxyde de potassium. Il a ainsi pu être possible de suivre 4 anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sur l'ensemble des échantillons.

## 4 Conclusion

Pour résumer, le projet SUMO s'est construit d'un point de vue technique et méthodologique autour de deux axes afin de réaliser le suivi de la MOD sur la *MR*.

Le premier axe est la réalisation de mesures en ligne haute fréquence à l'aide d'un laboratoire mobile, entièrement construit et conçu dans le cadre de ce projet. Les mesures de paramètres physico-chimiques (via la sonde multiparamètre *Manta+35*) permettent de suivre de manière directe ou indirecte et avec une résolution temporelle adaptée, différents processus biogéochimiques dans la *Marque Rivière*. Le second axe est la réalisation d'analyses spécifiques pour l'étude de la MOD (principalement la spectroscopie de fluorescence) à partir de prélèvements ponctuels d'eau. En effet, malgré les progrès technologiques importants des dernières années, il n'est toujours pas possible de déployer aisément certains types d'appareillages sur le terrain.

La combinaison de ces mesures haute fréquence permettant de suivre de manière précise différents états de la rivière sur le site d'étude et des analyses ponctuelles en laboratoire permettent alors une étude rigoureuse des variations de la MOD au cours du temps. Cependant, pour que cette méthodologie puisse fonctionner, il est nécessaire que les échantillons collectés le soient de manière à couvrir le plus grand nombre possible de processus impactant la rivière.

Dans le cadre de ce projet, il a été choisi de développer une méthode novatrice, en basant le déclenchement d'un prélèvement à partir d'un algorithme analysant en direct les données mesurées par la sonde multiparamètre. Le développement de cet algorithme permettant de prélever des échantillons d'eau les plus pertinents possibles a constitué une part importante de ces travaux de thèse et est présenté chapitre suivant.







## Chapitre III

# Algorithme de prélèvement optimisé

## 1 Avant-propos

Comme vu au chapitre précédent, la stratégie opérationnelle pour le suivi dynamique de la MO au sein de la *MR* se base sur une approche en deux temps. Le premier est la réalisation d'un suivi en ligne de la qualité de l'eau par la mesure HF à partir d'un LM. Le second est l'analyse fine d'échantillons d'eau au laboratoire pour caractériser au mieux la MOD tout au long de ces campagnes de mesure. Cependant, comme un échantillon d'un milieu en évolution permanente n'est représentatif que d'un instant spécifique, il est nécessaire de : (i) connaître l'état du système au moment du prélèvement afin de le contextualiser ; et (ii) pouvoir obtenir des échantillons sur l'ensemble des états observables du milieu pour une caractérisation globale de sa variabilité.

Concernant le premier point, les mesures HF réalisées au sein du LM permettent de suivre avec une grande finesse l'évolution temporelle des différents paramètres physico-chimique. A l'aide de l'étude de ces variations et de leur temporalité, il est possible d'identifier les processus impactant la qualité de l'eau sur le site d'étude. Le second point quant à lui est plus difficile à appréhender et à contrôler. Réaliser des prélèvements sur des événements spécifiques dont la durée peut être faible (quelques heures) et surtout non anticipables relève alors soit de la chance, soit d'une fréquence d'échantillonnage élevée. Il est toutefois difficilement envisageable de mettre en place un tel suivi en raison des coûts, tant humains que financiers, qu'il nécessiterait. C'est d'ailleurs l'une des grandes difficultés rencontrées lors des campagnes de suivi, notamment lorsque l'on s'intéresse à des calculs de flux : des événements brefs peuvent contribuer de façon importante, voire majoritaire à des apports de particules et/ou de polluants (SEIFERT-DÄHNN et al. 2021). Il en résulte alors au mieux une sous-estimation de certains phénomènes, et au pire une absence de données.

Pour essayer de combler ces limitations techniques et méthodologiques, une solution novatrice a été testée dans le cadre de cette thèse. L'idée principale est de se servir des mesures haute fréquence réalisées par le LM pour piloter de manière automatique le préleveur-filtreur FILEAU, afin de réaliser des échantillonnages uniquement sur des périodes d'intérêt. Pour ce faire, un algorithme de décision a été conçu, testé et déployé afin de traiter en direct les données observées. Cet outil a été nommé OSA pour « *Optimised Sampling Algorithm* ».

Les objectifs de la mise en place d'un tel outil sont multiples. Tout d'abord, s'assurer de la réalisation de prélèvements uniquement sur des périodes présentant des propriétés physico-chimiques nouvelles par rapport à celles déjà échantillonnées. Ce traitement permet alors à la fois de ne pas manquer des périodes de faibles durées, mais également de limiter le nombre de réplicats sur des périodes équivalentes, ce qui représenterait des échantillons de faible valeur

ajoutée. Ensuite, le fait de collecter des échantillons présentant des caractéristiques physico-chimiques nouvelles permet de maximiser les chances d’observer de la matière organique de nature différente. Il s’agit d’un point crucial pour permettre des analyses statistiques robustes, notamment par le biais du traitement des MEEF par de l’analyse PARAFAC, obtenues à partir des échantillons prélevés. Enfin, la gestion dynamique et automatique de la réalisation de prélèvements permet : (i) de réduire de manière significative les coûts de ce type de suivi, en ajustant au mieux les fréquences d’échantillonnages au milieu étudié ; et (ii) de limiter les biais méthodologiques induits par la sélection humaine des périodes à échantillonner.

Cet outil se veut être intégratif de l’ensemble des paramètres suivis par la sonde multiparamètre de sorte que la décision de réaliser un prélèvement puisse l’être à la suite d’une grande variété de phénomènes impactant le système. Par cette caractéristique, il se démarque des autres systèmes de prélèvements automatisés actuellement utilisés dans certains suivis. Les systèmes classiques se basent généralement sur des valeurs seuils pour déclencher un prélèvement, sur la turbidité, le débit ou encore la conductivité. Aucune approche globale n’a été utilisée pour piloter des préleveurs automatiques d’après les recherches bibliographiques menées.

La publication présentée ci-après présente donc le principe, le fonctionnement et les optimisations de l’OSA. Elle a été publiée dans le journal « *Water Research* » en 2022 (MOUGIN et al. 2022).

## **2 Article : *Optimising punctual water sampling with an on-the-fly algorithm based on multiparameter high-frequency measurements***

### **2.1 Introduction**

The composition and quality of aquatic systems are well known to be highly dynamic due to physical, biological, chemical, meteorological, and climatic factors. All these pressures have an impact on the environment quality and take place on very different scales, from minutes to years, and few square meters up to full catchments (AGUILERA et al. 2016 ; HALLIDAY et al. 2014 ; MEYER et al. 2021 ; RODE et al. 2016). Daily cycles resulting from recurring environmental phenomena, such as photosynthesis or temperature fluctuations (HALLIDAY et al. 2014 ; NIMICK, GAMMONS et PARKER 2011 ; SHULTZ et al. 2018 ; SUPERVILLE et al. 2014) are the most usually observed. Quick punctual events can also be recorded such as heavy rainfalls or industrial discharges, which are hardly predictable (KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020b ; SEIFERT-DÄHNH et al. 2021 ; VAUGHAN et al. 2019). At a much larger time scale, seasonal effects can be critical, as for algal bloom and the resulting organic matter decomposition, which can dramatically affect water quality (SEIFERT et al. 2016).

Monitoring aquatic ecosystems with an inadequate measurement frequency may lead to

missing information and/or misinterpretation of the observed data (MARCÉ et al. 2016). It is therefore necessary to implement monitoring methods adapted to the environments studied and their dynamics. To address this scientific challenge, automated HF monitoring is a growing trend for operational and research purposes (BIEROZA et HEATHWAITE 2015; GUNATILAKA et DIEHL 2001; HALLIDAY et al. 2014; IVANOVSKY et al. 2016; KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020c; RODE et al. 2016; SEIFERT-DÄHNN et al. 2021). The capacity to measure *in situ* or *on-line* was strongly enhanced during the last decades. Miniaturization, increased power capacity and technological advances in probes have allowed new sensors to be deployed with a better stability over time (MARCÉ et al. 2016). However, numerous parameters, e.g. micro-pollutants, cannot be easily monitored due to the lack of specific on line probe or analyser and/or intensive maintenance work requirement (KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020c; MARCÉ et al. 2016).

To overcome these limitations, most studies still rely on taking samples for off-line laboratory analysis, where a wider range of parameters can be studied. However, as the aquatic ecosystems are quickly evolving, the relevance of each sample depends strongly on when and where it was taken (MEYER et al. 2021; PINIEWSKI et al. 2019). To be able to monitoring short-term phenomena, the increase of samples number is paramount (KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020c). However, some phenomena are not predictable and a strong increase in the sampling frequency (for instance several per day) is not operationally sustainable for a long term. Moreover, the probability of sampling a specific event of short duration is very low (CARSTEA, BAKER et al. 2010) and it may lead to a misunderstanding of certain processes (AGUILERA et al. 2016; BIEROZA et HEATHWAITE 2016; JARVIE et al. 2018; MARCÉ et al. 2016; REYNOLDS et al. 2016).

For limnological studies, the number of samples needed to properly represents the environment can be relatively large (AGUILERA et al. 2016). Some sampling strategies are based on a preliminary HF monitoring that allows for the optimisation of the sampling frequency (AGUILERA et al. 2016; FERRANT et al. 2013; PINIEWSKI et al. 2019). Another solution is to take only a few samples and rely on modelling tools to extrapolate the data (SEARCY et BOEHM 2021). However, these tools are not always well adapted and may provide information that is contradictory to the observations (LIU, BEUSEN et al. 2018; PINIEWSKI et al. 2019).

Our work establishes an alternative sampling solution. The main idea is to use the HF measurements data *on-the-fly* as a decision tool to choose when to sample next. The HF measurements are used as a visualization of the chemical status of the water body, and to trigger an automated sampler based on recorded variations. Samplers triggered by the variation of one parameter (e.g. conductivity or turbidity) have been previously used in environmental monitoring (LEWIS et EADS 2009) but as far as we know, there are no systems based on a multivariate approach. The aims of this methodology are : (i) to minimise the number of off-line analysis without losing information from specific phenomena ; and (ii) to hold data data variability, statistical relevance and robustness of the off-line analysis. An application in the field illustrates critically the proof of concept of this innovative procedure.

## 2.2 Material and methods

### 2.2.1 Study site

The study site is the *Marque River*, located in Northern France close to *Lille*. It has a length of 32 km, an average flow at its confluence of  $1,2\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$  and crosses an agricultural area in its upstream part and a more urban basin downstream. It is fed mainly by runoff, as well as by 8 urban wastewater treatment plants (WWTP). WWTPs discharges can provide up to 30% of the *Marque River* flow during dry periods close to the study site. According to the Water Framework Directive criteria, its chemical and ecological quality is poor due to the presence of significant amounts of nitrogen, phosphorus, pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (HAP). The monitoring station (N43,6°50,38', E54,5°3,10') is located at the beginning of the urban part, about 1 km downstream of the *Villeneuve d'Ascq* WWTP (144 000 Equivalent inhabitant) and 300 m downstream of the discharge of a rainwater retention basin (*Heron lake*,  $634\,000\text{ m}^3$ ) (IVANOVSKY et al. 2016 ; TROMMETTER et al. 2022).

### 2.2.2 High frequency monitoring set up

**Mobile Laboratory** *On line* monitoring is carried out using a LM, designed, and equipped to measure various physicochemical parameters in the field. This type of infrastructure has already been used for similar monitoring (IVANOVSKY et al. 2016 ; MEYER et al. 2021). It is a trailer that can be towed by a commercial vehicle and can be deployed close to the water body (power supply is however necessary). It is equipped with an air conditioning system allowing to keep a relative constant temperature of 15 - 25 °C. A submersible pump (water flow :  $10 - 15\text{ m}^3\text{ h}^{-1}$ ) supplies the LM and its various analysis devices. Briefly, most of the raw water pumped is first introduced into an overflow cell in which a multiparameter probe is immersed. The overflow cell allows a measurement as close as possible to an *in situ* measurement, allowing the constant renewal of the sample and an efficient transport of suspended matter. The second part of the hydraulic system includes an output to supply a homemade automatic filtering sampler and another output with an online filter at  $100\text{ }\mu\text{m}$  which mainly protects nutrients analysers from the biggest suspended matter. Finally, data acquired are transmitted every 30 min via a 4g network to a storage server, allowing the river to be monitored remotely and the whole system (pump, probes. . . ) to be checked regularly.

**Multiprobe and automatic filtering sampler** High frequency monitoring is performed with a multiprobe (*Eureka Water Probes*; *Manta+35*). It allows the monitoring of 7 chemical parameters : temperature, pH, conductivity, turbidity, dissolved oxygen and two fluorescence probes (*Turner Design*) for the measurement of DOM (1 sensitive to coloured dissolved organic matter (CDOM) and 1 sensitive to tryptophan-like substances). Every 10 min, a python script communicates with this probe, activates a wiper to clean the optical probes, and collects the average values of 10 successive measurements for each parameter (*Python Software Foundation*).

Python Language Reference, version 3.7.). After each measurement, a decision algorithm (see section sampling methodology) analyses the new values and decides whether to trigger a sampling. If it is the case, a signal is sent to an automatic filtering sampler equipped with a 0,7  $\mu\text{m}$  filter (glass microfiber, *Whatman*) to eliminate most of the suspended matter. This homemade instrument consists of a carousel on which 24 syringes are placed and operating with a mechanical jack. As the samples are not refrigerated in the sampler, they are recovered as soon as possible (maximum 3 days) and then kept at 4 °C before analyses in the laboratory (within the week).

### 2.2.3 Sampling methodology

**Overview** The sample selection strategy developed in this work consists in collecting a sample on « each state » of the aquatic system that can be observed by the multiprobe. A state is defined as a combination of the values of the 7 parameters measured by the probe ( $\pm$  a certain margin). By capturing only discrete samples, the main objective of this methodology is to minimise the number of samples while preserving the variability of the data set. Specifically, a decision-making algorithm decides after each measurement made by the probe whether it should trigger a new sampling event. The mathematical formalism used in this section is constructed as follows : matrices are noted in bold with a capital letter (*e.g.*  $\mathbf{X}$ ), vectors are noted in bold with a lower case letter (*e.g.*  $\mathbf{msv}$ ), row and column indices are presented in lower case and italics (*e.g.*  $i, j$ ).

The Optimised Sampling Algorithm (OSA) is triggered after each measurement made by the mobile laboratory, *i.e.* every ten minutes. Like the ML automation, the OSA is written in python 3.7.6, mainly based on the pandas 1.1.4 and numpy 1.18.3 packages (HARRIS et al. 2020 ; REBACK et al. 2022). At each activation, the OSA takes as input 3 different datasets. Firstly, the measurements made by the ML since the beginning of the campaign. The corresponding data are collected in a data matrix  $\mathbf{X}$  of dimension  $n \times m$   $n \times m$ , with  $n$  the number of measurements made since the system was launched and  $m$  the number of parameters monitored (in this study,  $m = 7$ ). Then, a second matrix  $\mathbf{Xs}$  is defined, which groups together all the previous measurements that led to a sample being taken. This matrix  $\mathbf{Xs}$  is of dimension  $k \times m$  with  $k$  the number of samples. By construction,  $\mathbf{Xs} \subset \mathbf{X}$  and  $k < n$ . Finally, the new measure for which the OSA must decide is noted  $\mathbf{xnew}$  and corresponds to a vector of  $1 \times m$  dimension.

This algorithm works in three main steps.

First, a pre-processing resulting in the standardisation of the  $\mathbf{Xs}$  and  $\mathbf{xnew}$  data (équation (11)) is carried out :

$$\mathbf{X}_{i,j}^{std} = \frac{\mathbf{X}_{i,j} - \mathbf{med}_{1,j}}{\mathbf{msv}_{1,j}} \quad (11)$$

Calculation of  $\mathbf{X}^{std}$  is done element-wise on the  $i$ th-row  $j$ th-column elements of  $\mathbf{X}$ .  $\mathbf{med}$

is a  $1 \times m$  vector containing the median of each parameters over the last 1008 rows of  $\mathbf{X}$ , corresponding to the last week of data. The vector  $\mathbf{msv}$ , of dimension  $1 \times m$ , represents the minimum significant variation used as a standard deviation.  $\mathbf{msv}$  values are set by the user, considering the quality of the sensor signal, as well as the knowledge of the variability of the observations for the river. The pre-processing step is very important as it will impact the importance of each parameter in the decision process of sampling. For some parameters, such as pH, the noise level will be used to set the values in  $\mathbf{msv}$  (*e.g.* the  $\mathbf{msv}$  for pH has been chosen to be 0.2 even though a variation of 0.1 could be considered relevant for the environment). For others, the corresponding value of the  $\mathbf{msv}$  can be increased so that there is no over-sampling for every small variation of that parameter (*e.g.* the  $\mathbf{msv}$  for conductivity was set to  $25 \mu\text{Scm}^{-1}$  even though the noise is about  $2 \mu\text{Scm}^{-1}$ ). Following these recommendations, tests are performed to check if the  $\mathbf{msv}$  vector is well balanced, *i.e.* variations of one parameter are not under considered compared to the others. Part D in the supplementary information presents examples of  $\mathbf{msv}$  that are correct or in need of adjustment. If an unbalanced importance of a parameter is observed,  $\mathbf{msv}$  can be readjusted by the user at any time during the process. Currently for this study, the  $\mathbf{msv}$  vector is defined with the following values :  $0,4^\circ\text{C}$  for temperature ;  $0,1 \text{ upH}$  for pH ;  $25 \mu\text{Scm}^{-1}$  for conductivity ;  $5 \text{ FNU}$  for turbidity ;  $0,5 \text{ mgL}^{-1}$  for dissolved oxygen ;  $2 \text{ ppb}$  for CDOM and  $5 \text{ ppb}$  for tryptophan.

Once standardised, the second step is to calculate the Euclidean distances between the new measurement  $\mathbf{xnew}$  and the  $k$  samples available in  $\mathbf{Xs}$  (équation (12)).

$$d_i = \sqrt{\sum_{j=1}^7 (\mathbf{xnew}_j - \mathbf{Xs}_{i,j})^2} \quad (12)$$

where  $\mathbf{d}_i$  is the distance between  $\mathbf{xnew}$  and the  $i$ th samples in  $\mathbf{Xs}$ . The main idea behind the calculation of these distances is to determine whether the new measurement represents a new state of the system compared to previous samples. For this purpose, all distance value  $\mathbf{d}_i$  are compared to a threshold value, denoted  $t$ . If one of these distances is smaller than  $t$ , it is considered that the measurement  $\mathbf{xnew}$  is already represented in the  $\mathbf{Xs}$  database. Conversely, if all distances are greater than  $t$ , this measurement is considered to represent a new state of the system. In this case, a sample is taken and  $\mathbf{xnew}$  is added to the  $\mathbf{Xs}$  database for the next ML measurements.

Thirdly, the threshold value  $t$  is calculated with the équation (13) :

$$t = dto \times a + b \quad (13)$$

where slope  $a$  and intercept  $b$  values are chosen by the users, as explained in detail in the Results & discussion section. The coefficient  $dto$  is the distance between the origin and the new measurement,  $\mathbf{xnew}$ .  $dto$  is defined as (équation (14) page suivante) :

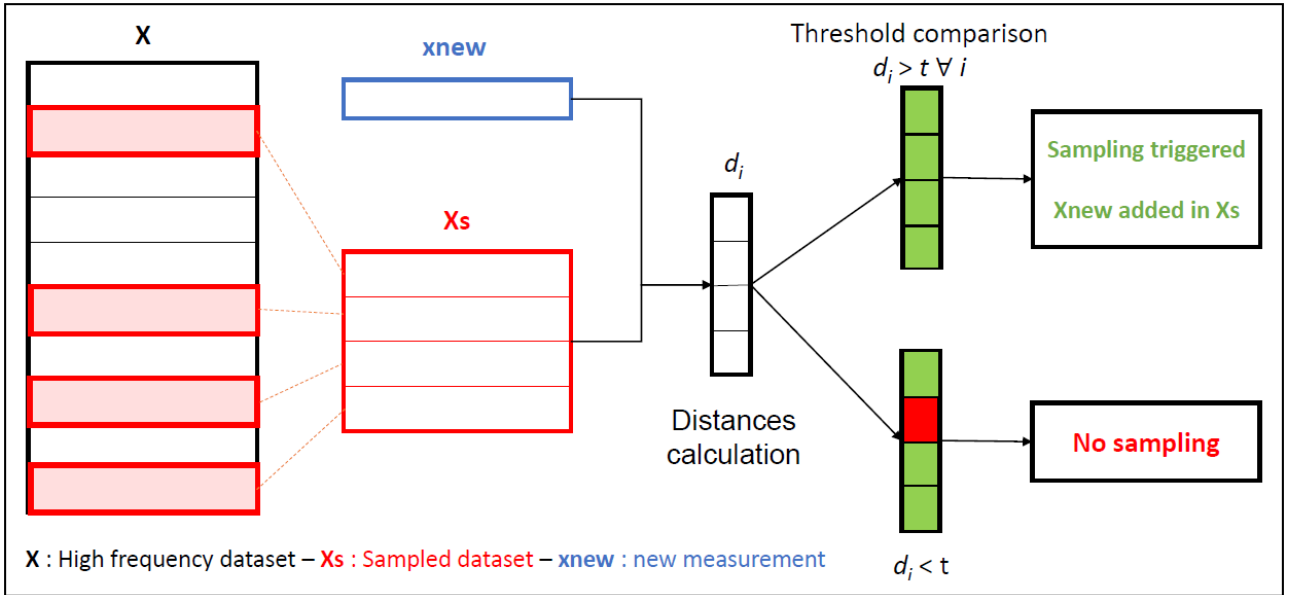


FIGURE 23 – Schematic view of the OSA.

$$dto = \sqrt{\sum_{j=1}^7 (\mathbf{x}_{new_j})^2} \quad (14)$$

It should be noted that the parameters chosen for the calculation of  $t$  are of paramount importance to extract maximum information while balancing the number of samples collected. Making  $t$  dependent on the  $dto$  for each measurement tested by the OSA allows for a better adaptability to the variability of the system studied. In contrast to the proposed procedure, a fixed  $t$ -value could be chosen. However, this would make the sampling very sensitive to extreme events. Indeed, fixing a small value for  $t$  would allow to correctly detect fine and daily variations. However, during extreme events, the mean value of *e.g.* turbidity can be multiplied by 50 and, in this case, almost all measurements would lead to the decision of withdrawing a sample. Estimating  $t_{text}$  using équation (14) allows overcoming this issue, translating into low threshold values for regular daily variations way, good sensitivity is ensured in normal conditions while over-sampling is avoided during extreme events.

The overall functioning of the OSA is summarised in figure 23.

#### 2.2.4 Performance control

Once the samples have been identified by the OSA, it is necessary to verify their relevance. A high frequency dataset ( $\mathbf{X}_{rebuild}$ , dimensions  $(n \times m)$ ) is reconstructed from the sampled dataset ( $\mathbf{X}_s$ ). Each non-sampled point is assigned the parameter values of the closest sampled point. To estimate the adequacy of the relevance of samples, two approaches are taken. The first is calculating the Pearson correlation coefficient for each parameter measured by the multiparameter probe. This evaluates the quality of the reconstruction of the complete dataset from the sampled point to a certain extent. The second is based on Principal Component



Analysis (PCA). PCA is performed on both **Xrebuilt** and **X** and the loadings obtained are compared calculating Tucker Congruence Coefficient (LORENZO-SEVA et ten BERGE 2006) between all principal components. In this way, we can assess the good conservation of high frequency data variability within the sampled dataset.

## 2.3 Results and discussion

### 2.3.1 Overview of the experimental dataset acquired

The first step in developing this algorithm (OSA) was to obtain a large dataset representative of the *Marque River*. For that purpose, a month's worth of data was collected using the multiparameter probe deployed in the ML. A total of 3754 measurements were performed from 23 March to 20 April 2021, representing 26 monitoring days, with a total loss of 2 measurement days (7,7%) due to technical issues (figure 24 page suivante). Daily cycles of temperature, pH and dissolved oxygen are clearly evidenced due to the alternance of day and night times and the development of macrophytes during this period in this highly eutrophic river (IVANOVSKY et al. 2016). During this monitoring, significant meteorological evolutions also took place : (i) air daily mean temperature values evolved strongly and ranged between 2,3°C on April 7th and 17,0°C on April 1st ; and (ii) a heavy rainfall event was observed with 16,3mm of water (10-11 April). The discharge of wastewaters from storm overflows was recorded during this event, leading to an important drop of dissolved oxygen and sharp peaks of dissolved organic matter. The input of rainwater in the river is also very significant as the conductivity dropped by around 40%. These events are very different (diel *vs.* punctual, small variations *vs.* plummeting/skyrocketing parameters) which makes this first dataset very relevant to optimize our algorithm.

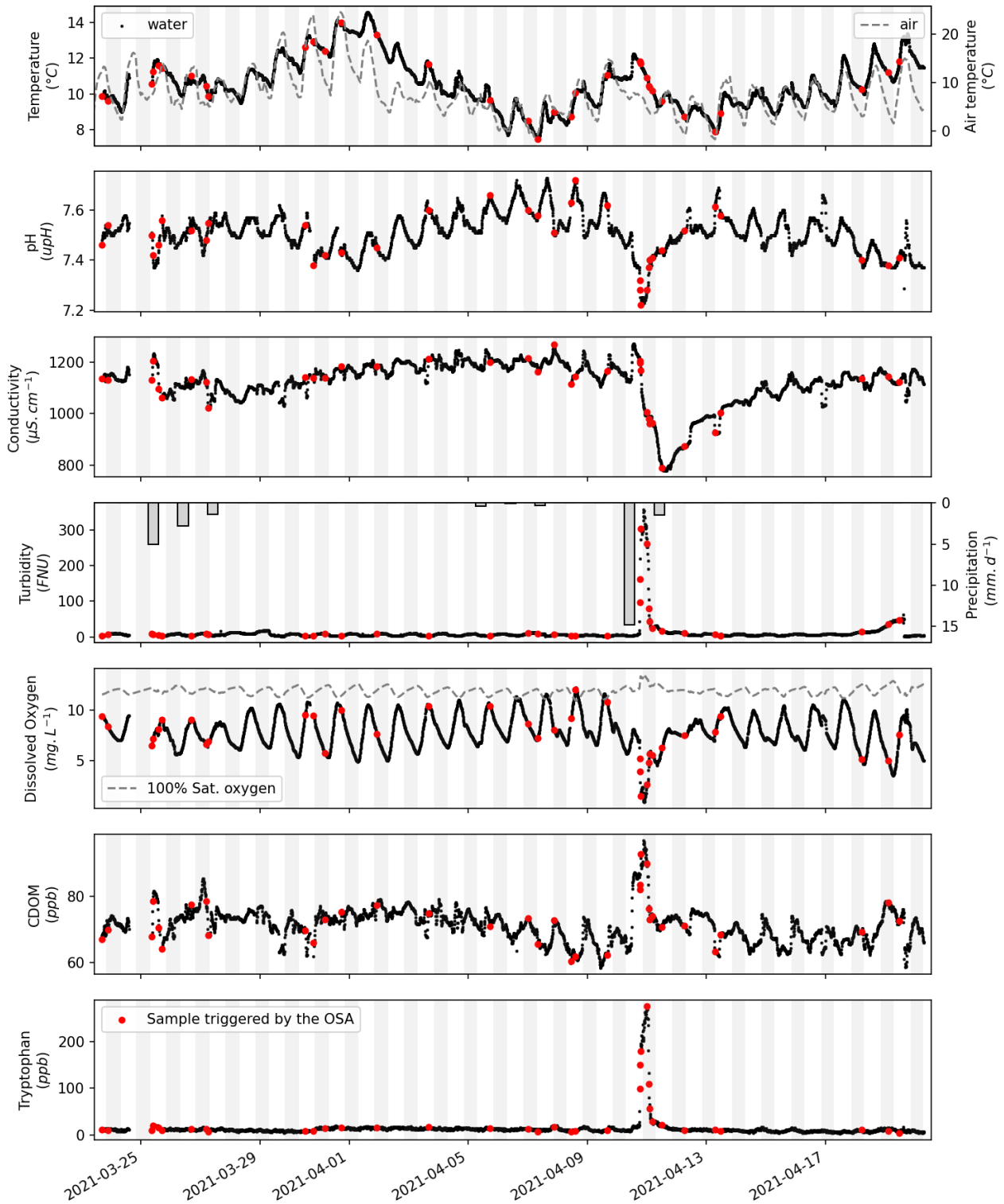


FIGURE 24 – Set of data recorded by the multiprobe and used for OSA optimisation. The red dots represent the moments when the OSA triggers a sampling. Air temperature and daily pluviometry have been added for information.

### 2.3.2 Optimisation of the OSA

The behaviour and the associated performances of the OSA have been studied from the collected dataset. The first step is to define the best combinations of  $a$  and  $b$  used in the

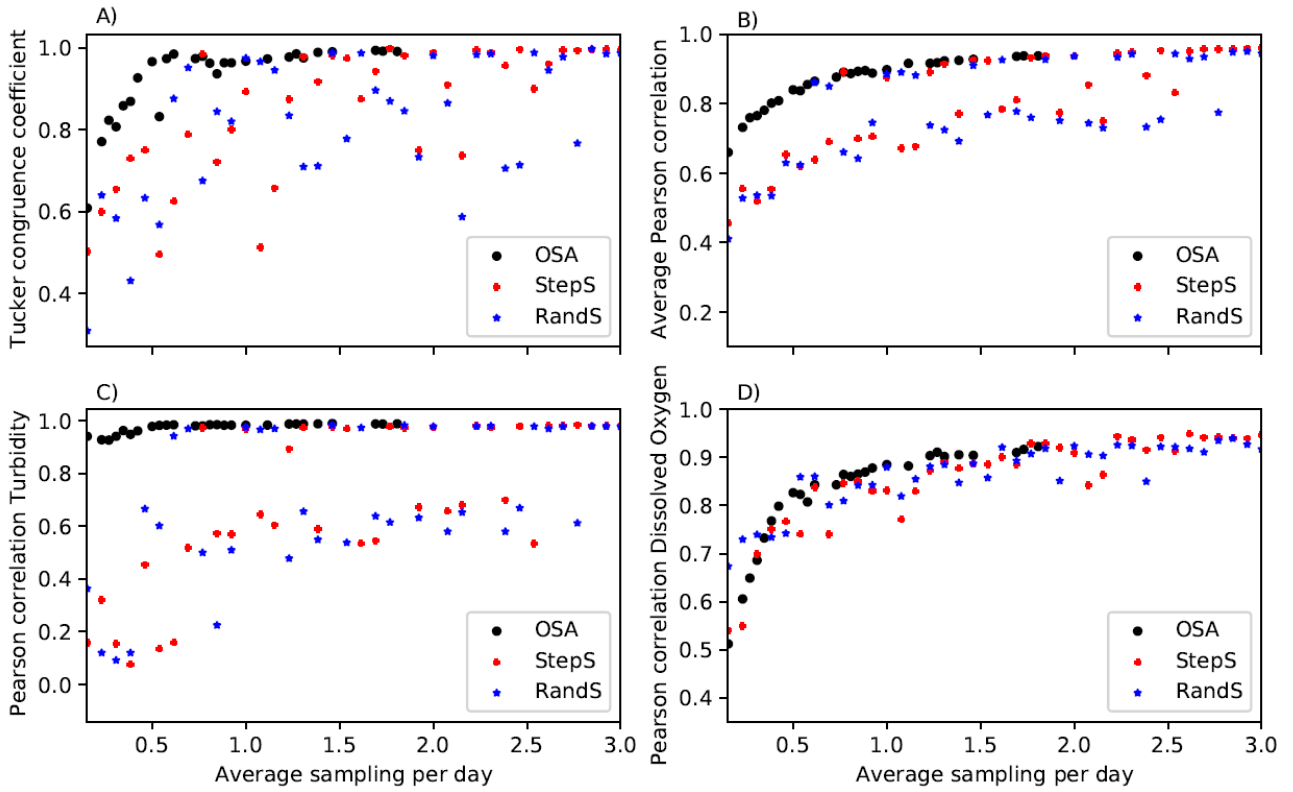


FIGURE 25 – Comparison between the different sampling methods : OSA, fixed step (StepS) and random (RandS). For the OSA, each black dot represents a combination of  $a$  and  $b$ . Fig. A shows the Tucker Congruence Coefficient. Fig. B shows the average Pearson correlation. Fig. C shows the Pearson correlation on turbidity. Fig. D represents the Pearson correlation on dissolved oxygen.

threshold value calculation. The way in which this value is calculated affects both the number of samples and higher values for extreme events. In this and their distribution. These choices were based on preliminary tests. Different samples sets are then generated, by testing combinations of  $a$  and  $b$  over a certain range (from 0.1 to 1 for  $a$  and from 0 to 6 for  $b$ , with steps of 0.1 and 0.5, respectively). For each samples set generated, the performance control is performed as described previously by calculating the correlation coefficient between  $\mathbf{X}$  and  $\mathbf{X}_{rebuilt}$  and by comparing the PCA.

To assess the performance quality of the sampling carried out by the OSA, it is also necessary to compare these results with other sampling methods. The first comparison is made against randomly selected samples (RandS) while the second comparison is performed with a fixed step sampling method (StepS). The average sampling rates are between 0.15 and 3 samples per day for each method. This is, in our case, an operationally feasible sampling frequency range for monitoring over several months while maintaining sensitivity to one-off and daily events.

The results of these different simulations are shown in figure 25.

Logically, whatever the methods and correlations, increasing the sampling frequency improves the description of the dataset in a non-linear way. The first observable difference between the three methods is a better stability for the OSA of the correlations with the increase

of the number of samples. The RandS and StepS methods indeed show strong disparities when increasing the frequencies.

Fig. A. shows the evolution of the average Tucker Congruence Coefficient between principal components of **X** and **Xrebuilt**, calculated for the different methods. This coefficient has the advantage of considering all the parameters under study. OSA consistently exhibits higher coefficients than the two other methods. Moreover, it is interesting to observe that a ceiling seems to be reached for frequencies of the order of 1 sample per day. The gain in this coefficient is then negligible for higher sampling frequencies.

Fig. B shows the mean value of the Pearson correlations between parameters in **X** and **Xrebuilt**. The use of the average of these co-efficients allows to approximate a multivariate visualisation of the system. Again, the OSA shows both better results and greater stability compared to the other methods.

Fig. C and D display the Pearson correlations of two parameters : turbidity and dissolved oxygen. These two correlations show very different behaviours for the OSA. For turbidity, the OSA systematically gives a very high correlation where the other methods rarely manage to describe this signal correctly. The main reason is the variability of the turbidity signal (and equivalently the tryptophan). For both signals (see figure 24 page 89), the measurements are quite stable except for a strong increase from 10 to 11 April caused by a heavy rainfall. This event has a strong impact on water quality for a very short time. For « classical » sampling methods, it is usually very difficult to take samples on this kind of short event. Conversely, the OSA makes possible in a systematic way, to consider this type of phenomenon whose impacts may be important and often poorly understood. The randomness of the ability of classical methods to sample these events is also reflected in the correlations with highly scattered values, resulting from the presence or absence of sampling during this stormy period.

For the dissolved oxygen (and comparably for temperature, pH, conductivity and CDOM), the behaviour of the OSA is quite different. For sampling frequencies between 0.5 and 2, OSA exhibits good results compared to other methods with high stability. For frequencies above 2 all three methods give comparable correlation values. However, for low frequencies ( $< 0,3 \text{ day}^{-1}$ ), the OSA indicates lower performance than the two other methods. This is due to the nature of the operation of the OSA and the dissolved oxygen signal. Indeed, as seen previously, the OSA systematically samples the rainfall event regardless of the sampling frequency, so that the few samples are mainly taken during this event. As a result, the dissolved oxygen values identified are not representative of the overall variability as shown in figure 24 page 89. In other words, when only a few samples are taken, extreme events will be prioritized over small daily variations.

Finally, from these data, it is possible to choose a pair of values for the parameters *a* and *b* corresponding to the objectives and limitations of the study under consideration. Adjustments of the **msv** values can also be made to slightly adjust the sensitivity of the OSA on the different parameters. However, these modifications must be made with an awareness of technical

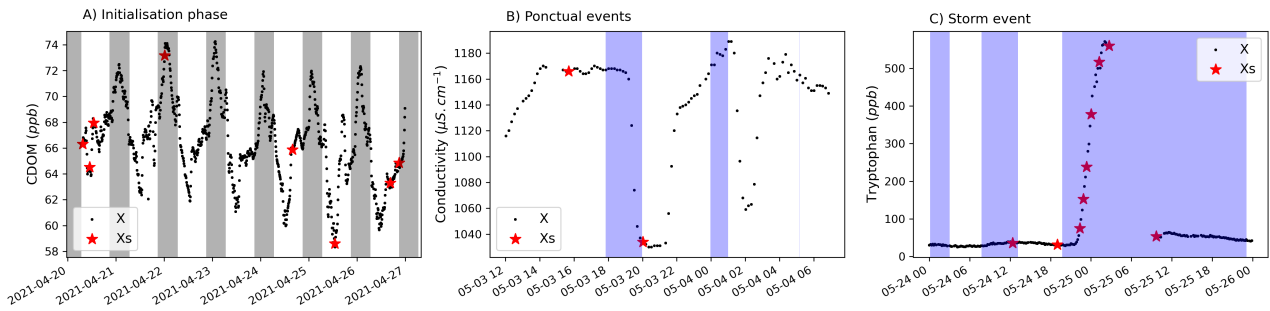


FIGURE 26 – Three examples of the OSA response. Fig. A shows the launch of the algorithm and its initialisation/discovery phase during the first week with day/night cycle in white/gray stripes. Fig. B shows its reaction to a brief one-off phenomenon and its learning capacity over few hours. Fig. C shows the ability of the algorithm to adapt its measurement frequency according to the observed variations. In B and C figures, the purple stripes correspond to the input of water from a nearby lake 500 m upstream of the station.

limitations and environmental variations.

### 2.3.3 Application of the SOA to a monitoring campaign

The OSA was used for a campaign conducted from April 20th to June 28th, 2021, on the *Marque River*. During this period, 103 samples were taken, corresponding to an average frequency of 1.6 samples per day. This frequency is higher than that predicted by the previous simulation (1.4), probably due to the high variability observed during the campaign and the strong weather changes due to the transition towards the summer season.

The OSA sampling system ensures a good representation of the environment, by taking samples during events that have a strong impact on the environment, regardless of their duration. Some examples of sampled events are shown figure 26.

Fig. A. shows the launch of the OSA over the first 7 days, represented for only one parameter, with close sampling during the launch (initialization/discovery phase). This is followed by periods without additional sampling as variability remains as low as previously. Fig. B. shows a one-off event of high dilution of the river by the overflow of the retention basin (*the Heron lake*), located just upstream. The purple areas correspond to the periods during which the water from this pond is pumped into the river; the time lag between the discharge and the impact on the conductivity is due to the distance between the discharge and the mobile laboratory. The OSA can trigger a sampling during this brief period (less than two hours), but also not to take a sample again when this event reappears some hours later. The last example (Fig. C.) shows the ability of the OSA to multiply samples during periods of high variability, here using the example of heavy rainfall leading to a large increase in turbidity. These periods are often critical for environmental studies and require special attention, here represented by the increase in the number of samples taken over a short period.

The parameters  $a$  and  $b$  identified in the test phase produced excellent results in this campaign. All correlation coefficients are above 0.96, with a Tucker congruence of 0.998. These

excellent results despite different environmental changes than those observed during the simulation clearly validate the transposition of the OSA settings over different periods (HF data and the sampling points are displayed in the Supplementary Information (section B page 213), as well as the performance indicator on this period).

### 2.3.4 OSA limitation

According to these findings and our experience feedback in the field, several points of vigilance must be mentioned for an optimized deployment in routine of the OSA.

As for any data treatment, bad data lead to bad analysis. The OSA is optimised to detect changes and will be especially sensitive to probe fouling and drift as well as recalibrations and cleaning of the instrument. For example, pH sensor re-calibration after a long period without maintenance (*e.g.* several weeks) led to an over-sampling of the daily cycles, despite them having been characterized previously. To limit this kind of bias, a regular maintenance of the multiprobe have been implemented (cleaning and calibration). A weekly frequency has been chosen in this river based on the observation of the fouling, but it could be adapted depending on the characteristics of the studied water body and weather conditions (*e.g.* summer *vs.* winter). Furthermore, traceability of the maintenance and calibration must be ensured, if possible automatically, to allow an *a posteriori* understanding of the sampling by the OSA.

OSA is also intended to be a tool for detecting the variability occurring in a system. With good optimisation, it should be able to sample during both small and extreme phenomena. However, for lower sampling frequencies (of the order of a week, for example), only extreme events will be sampled by the OSA. The « baseline » status of the river will systematically be dismissed by the algorithm and so the information associated with it as well. figure 25 page 90 confirms that a misrepresentation can be observed at low sampling rate and that the OSA can become worst than random sampling in such configuration.

The seven parameters measured with the probe can sometimes be much correlated (*e.g.* dissolved oxygen with pH are correlated with an  $R = 0.79$  over 9 months in 2021). Therefore, there is a risk that using them all can give a lot of statistical importance to the group of parameters varying together. However, there is always the chance that a decorrelation might occur, indicative of a new phenomenon happening, and the OSA should in this case be able to detect it. That is why the choice was made to keep all parameters.

Finally, with a more operational vision, the non-regular distribution of samples over time can be problematic. Indeed, it is possible to have no samples over several days and then 8 samples over one day during a storm. It requires flexible human resources and alert systems to grab collected samples.

## 2.4 Conclusion

This study was dedicated to the development, optimisation, and validation of a decision support algorithm for taking samples following multiparametric HF measurements. It allows the overall variability of the data to be maintained while reducing the number of samples collected. OSA is particularly suitable for sampling short-lived events with a high environmental impact.

To our best knowledge, this is the first approach of this type of sampling based on on-line multiparameter measurements. This tool is a particular response to the difficulty observed in many studies of taking samples on short and difficult to predict events. Even if it remains a perfectible tool (*e.g.* **msv** values could be further optimised in the future), the realisation of a campaign in spring 2021 has proved its operational applicability.

This type of sampling will be very useful for studies where a large variety of samples are necessary to insure a statistical robustness. Typically, it will be interesting for dissolved organic matter studies in which fluorescence excitation emission matrices are measured, as the exploitation of these matrices with the deconvolution algorithm Parafac requires some variability in the dataset to have a robust model in the end. More generally, OSA could be of interest in any environmental study that could benefit from such a system as it should improve the strength of the correlation or PCA results.

## 2.5 Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

## 2.6 Acknowledgments

We acknowledge Artois-Picardie Water Agency (AEAP) and the region *Hauts de France* for cofunding the PhD of JM. The Region *Hauts de France* and the French Government are also warmly acknowledged through the founding of the CPERs Climibio and ECRIN that funded part of the monitoring station. We are grateful to *Sourceo* for allowing us to deploy the station on their site and to the *Lille European Metropolis (MEL)* for providing complementary information and WWTP data. The authors wish to thank the European Commission funding for the LIFE RUBIES project (LIFE20 ENV/000179). We thank the lab members Jean-Pierre Verwaerde, Viviane Blotiau and Vincent Carlucci for their help with building and maintaining the station.

### 3 Conclusion et perspectives

Ce chapitre a donc présenté le développement de l'algorithme de prélèvement optimisé nommé « OSA » pour *Optimised Sampling Algorithm*. Sa mise en place a constitué une grande partie des travaux de cette thèse, de par l'aspect novateur de cette solution. Conformément aux objectifs poursuivis, la répartition des prélèvements effectués par le biais de cet algorithme permet une bonne représentativité des données HF, modulable en fonction des paramètres. De plus, il a permis d'assurer des prélèvements sur des périodes brèves lors d'évènements très transitoires ayant eu lieu dans la rivière. Au-delà de la répartition des prélèvements plus pertinente que celle pouvant être mise en place avec d'autres méthodologies, la réduction du nombre de répliqua est également un apport intéressant de l'outil. En limitant le nombre de prélèvements lors des périodes considérées comme équivalentes, il est alors possible de réduire de manière significative les moyens humains et financiers de ce type de suivi.

L'utilisation de cet outil pendant la campagne de suivi a également permis de mettre en lumière quelques points de vigilance. Tout d'abord la nécessité d'une période d'optimisation de l'OSA, notamment pour le réglage du calcul de la valeur seuil «  $t$  » et du vecteur de standardisation «  $msv$  ». Il est recommandé d'effectuer cette phase sur quelques semaines (en fonction du temps disponible) afin de pouvoir observer quelques évènements impactant le milieu suivi. Le second point de vigilance sur lequel je souhaite insister concerne la métrologie. En effet, la qualité des données d'entrée conditionne de manière évidente le bon fonctionnement de cet outil, mais également sa pertinence. Comme discuté dans le chapitre 2, la mise en place d'un suivi métrologique robuste est une priorité pour l'utilisation de ce type de solution.

Il s'agit cependant d'une première version de cet algorithme, développé pour répondre à des besoins identifiés dans la littérature. De nombreuses pistes d'amélioration sont à envisager pour parfaire cet outil. Tout d'abord au niveau même du fonctionnement de l'OSA : différentes méthodologies de détermination peuvent être imaginées, de la plus simple modifiant les calculs de distances, à des modifications plus profondes. Il est par exemple possible d'imaginer des traitements se basant sur des Analyse en Composantes Principales (ACP) ou encore sur des méthodes de *machine learning*. D'un point de vue plus global, une réflexion sur les paramètres d'entrée de l'OSA est également à avoir sur deux aspects : (i) ajout de nouveaux paramètres d'entrée (comme l'ammonium ou le nitrate) pour affiner la prise de décision. A l'inverse, il est possible que certains paramètres ne soient pas spécialement pertinents pour le suivi et/ou que certains capteurs nécessitent un suivi métrologique trop contraignant ; et (ii) en terme de validation, il est également envisagé de réaliser des prélèvements supplémentaires, notamment pendant les périodes définies comme déjà connues par l'OSA afin de s'assurer que l'algorithme soit bien programmé et qu'il ne passe pas à côté de certains phénomènes.

Ces échantillons supplémentaires pourraient par la suite également servir pour tester une autre perspective d'utilisation de l'OSA, la reconstruction de données HF. Comme présenté au sein de la publication, l'analyse sur la pertinence de la variabilité de l'OSA passe par la reconstruction des données mesurées par la sonde *Manta+35*. Une idée serait de se servir de



cette mécanique de reconstruction pour extrapoler l'évolution de paramètres suivis par les prélèvements, ce qui pourrait constituer une nouvelle manière de réaliser des mesures par *proxy*.

Pour finir, la suite du développement de cet outil passera sans doute par son utilisation dans des milieux divers avec leurs propres spécificités, mais également sur des projets avec des nécessités d'échantillonnages différentes de celles présentées dans ce projet.





## Chapitre IV

# Fonctionnement biogéochimique de la *Marque Rivière*, de la saison à la journée

## 1 Avant-propos

A l'aide du laboratoire mobile développé au cours de ce projet (partie II page 57), il est possible d'effectuer un suivi en ligne à HF (toutes les 10 minutes) de différents paramètres dans la *MR*. Le suivi s'effectue principalement à l'aide d'une sonde multiparamètre *Manta+35* (*Eureka Water Probes*). Grâce à cet appareil, 7 paramètres sont suivis : la température, le pH, la conductivité, la turbidité, l'oxygène dissous, le CDOM et le tryptophane. En complément, une mesure de la hauteur d'eau en haute fréquence a pu être mise en place avec l'aide de l'AEAP à partir du 2 juin 2021.

Afin de mieux comprendre le fonctionnement de cette rivière, ce suivi a été réalisé sur une période d'un an, de mars 2021 à mars 2022. Plusieurs périodes d'arrêt ont cependant eu lieu, pour des raisons techniques (pannes d'appareillages, difficultés de pompage) ou des raisons logistiques (absences de personnels lors des périodes de coupures pédagogiques pour assurer la maintenance du laboratoire). Finalement, seuls 225 jours de suivi intégral ont pu être réalisés, soit 61 % de l'objectif initial. Ce suivi a été articulé autour de deux campagnes : la première sur la période printemps / été du 23 mars 2021 au 7 juillet 2021. La seconde période s'est déroulée quant à elle, sur la période automne / hiver du 23 septembre 2021 au 2 mars 2022. Malgré les différentes coupures, l'ensemble des saisons a ainsi pu être couverte afin de suivre leurs impacts sur la qualité de l'eau. La durée de ce suivi a également permis d'observer une grande variabilité de conditions météorologiques : importants gradients de température, fortes pluies, périodes de sécheresse...

La réalisation de ces mesures HF a deux objectifs principaux. Le premier est de piloter le système de prélèvement OSA (chapitre 3), afin de collecter des échantillons les plus représentatifs possibles de la variabilité du milieu étudié, permettant une étude approfondie de la MOD (quantité mais surtout qualité). Le second objectif est de mieux comprendre le fonctionnement global de la rivière et l'évolution de la qualité de l'eau au cours du temps incluant les différentes pressions anthropiques, allant d'une échelle horaire jusqu'à une échelle saisonnière.

Ce chapitre se propose d'analyser dans le détail les données haute fréquence obtenues lors de ce suivi afin de caractériser le fonctionnement de la *MR*. Cette étude se composera de deux grandes parties : (i) l'étude des variations globales des différents paramètres suivis et (ii) des focus sur des évènements particuliers impactant la qualité de l'eau sur des durées plus courtes.

Ce travail préliminaire à l'étude de la MOD à proprement parlé permettra aussi de mieux comprendre les périodes au sein desquelles les prélèvements sont réalisés par l'OSA et ainsi de replacer dans un contexte biogéochimique et hydrologique la MOD analysée.

## 2 Analyse descriptive des données haute fréquence

### 2.1 Conditions météorologiques

#### 2.1.1 Température

Comme tout système environnemental, la *MR* est fortement impactée par les conditions météorologiques. Le premier impact à l'échelle d'un suivi annuel est celui des différentes saisons. Il est notamment marqué par les évolutions de température au cours d'une année, induit par les variations d'ensoleillements. La température d'une rivière est un paramètre important à prendre en compte pour l'évaluation de son état, impactant la qualité de l'eau, les espèces aquatiques présentes, les équilibres thermodynamiques, les cinétiques de réactions. . . La température d'une eau peut être impactée par différents facteurs mais est principalement conditionnée par la température extérieure et par son ou ses origines (glaciaire, souterraine, lessivage et anthropique). La figure 27 présente les données de température mesurées au sein de la rivière lors des deux campagnes de mesure, en les comparant avec les températures extérieures.

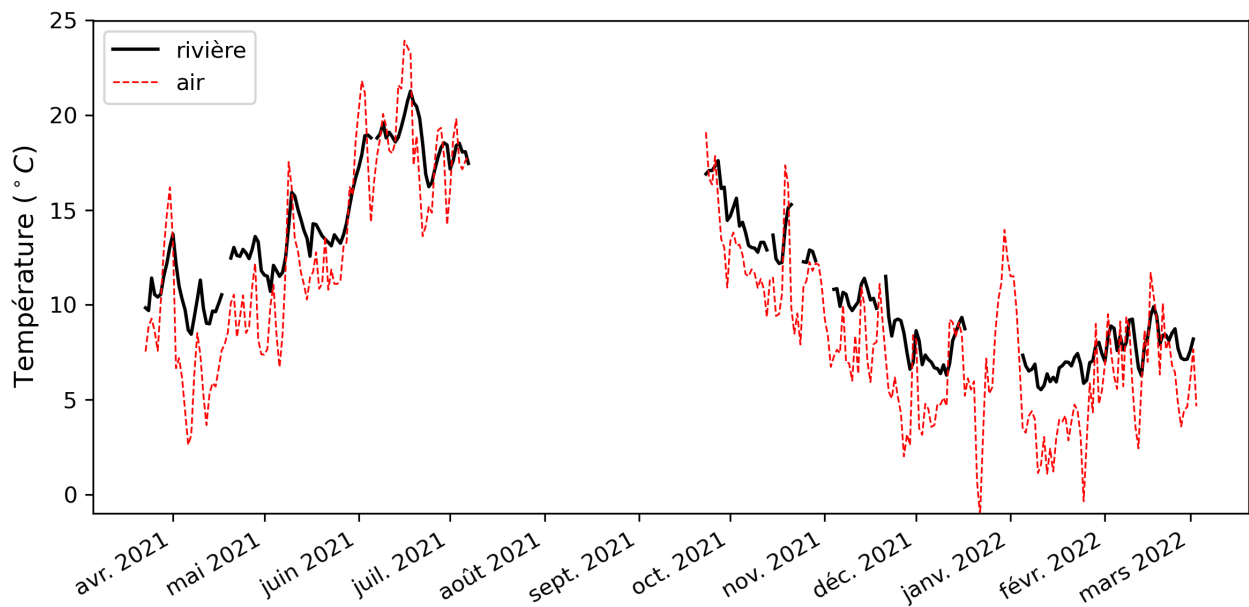


FIGURE 27 – Températures moyennes journalières dans l'air (données issues de *infoclimat.fr*) à *Lesquin* et dans l'eau de la *MR* à *Hem*.

Au cours de la campagne, la température moyenne de la rivière est correctement corrélée ( $R^2 = 0,86$ ) avec la température extérieure (figure 28 page suivante); il existe cependant un léger décalage des courbes en raison de l'inertie de la masse d'eau (figure 27). Les variations des

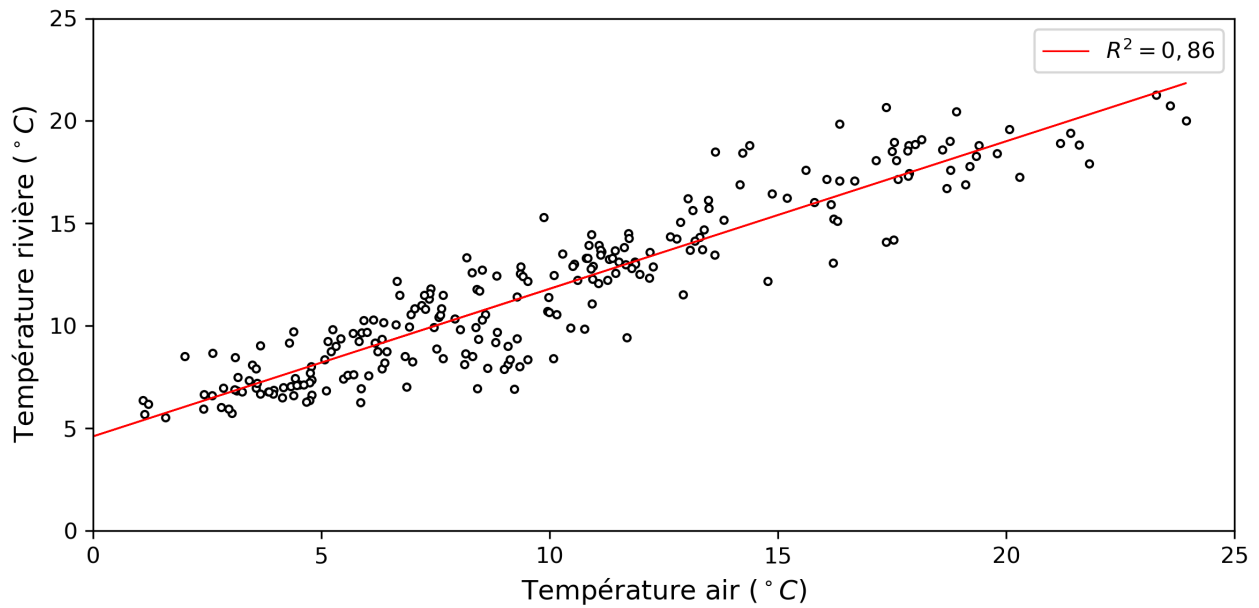


FIGURE 28 – Comparaison entre les températures moyennes journalières de l’eau et de l’air.

températures observées sont donc principalement induites par les changements météorologiques. Au-delà de l’influence des saisons, plusieurs périodes chaudes et froides peuvent être identifiées au cours du suivi, avec notamment une période de grand froid mi-avril ayant entraînée d’importantes gelées tardives, mais également des périodes de fortes et brèves augmentations de température fin mars 2021 et mi-octobre 2021.

Cependant, la température de l’eau d’une rivière ne dépend pas uniquement des températures extérieures. Elle peut également être impactée par des apports de masses d’eau dont les températures sont différentes de celles de la rivière. Il est possible de citer les apports d’eau souterraines dont l’influence peut venir modifier le rapport température extérieure / température de l’eau (BRION, LEERMAKERS et al. 2018 ; CAISSIE 2006). Ces apports de nappes ont tendance à réduire la variabilité observée de la température de l’eau au cours des saisons. Lorsque ces apports ne sont pas prédominants, la température de l’eau est alors plus sensible aux conditions météorologiques, ce qui est le cas de la *MR* où de fortes variations ont pu être observées dans des études antérieures (IVANOVSKY et al. 2016), ainsi que lors des campagnes réalisées pour ce projet. La corrélation entre les températures de l’air et de l’eau semble confirmer ces observations précédentes avec une faible influence des apports de nappe. Cependant, des interactions nappe-rivière existent sur la *MR* dans le secteur de *Bouvines* comme le mentionne deux études (CRASTES DE PAULET et DUFRENOY 2012 ; TROMMETTER 2020).

Par ailleurs, il est intéressant de noter que pour des températures extérieures avoisinant les 0 °C, la température de l’eau ne descend pas sous les 5 °C. En plus d’apports d’éventuelles eaux souterraines plus chaudes, des apports anthropiques importants et réguliers sont également présents via les rejets des STEU jalonnant l’amont du site d’étude. En effet, la température des eaux en sortie de STEU peut, si leurs débits sont suffisants vis-à-vis de celui de la rivière, influencer sensiblement la température de cette masse d’eau. Ces effets sont particulièrement

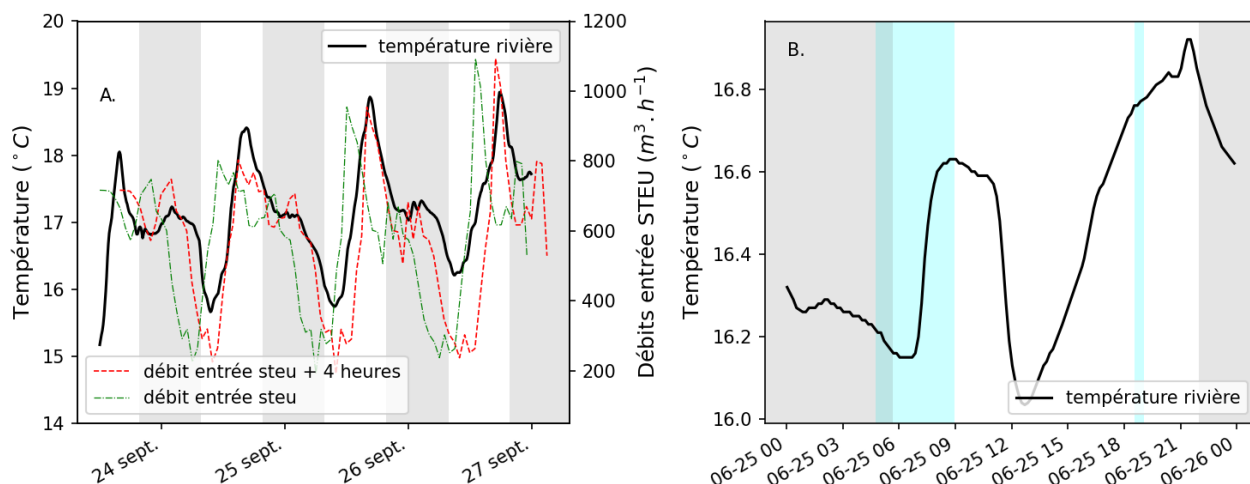


FIGURE 29 – A. Variations journalières de la température de la *MR* (en noir) et variations du débit d’entrées de la STEU de *VA* (en vert pour les données brutes et en rouge pour les données avancées de 4 heures afin de compenser le décalage géographique). Les bandes grises correspondent à la nuit. B. Effet de rejets du *LdH* sur la température mesurée au sein de la *MR*.

visibles à l’échelle journalière dans le cas de la *MR* (figure 29 A).

Au cours de ces quelques jours, il est possible de noter sur les cycles journaliers un palier de température la nuit, voire, une augmentation pour le 24 septembre. Ces paliers semblent correspondre aux paliers de débits de la STEU la nuit, soulignant l’impact de ces ouvrages sur les cycles de température de la rivière. Il est également intéressant de noter que les débits de la STEU augmentent fortement en journée, ayant alors possiblement un impact sur l’amplitude de la montée de température de la rivière en journée.

Un second exemple d’apport d’eau spécifique à ce site d’étude est le *LdH*. Il s’agit d’un lac artificiel, aménagé pour collecter les eaux pluviales, principalement sur la commune de *Villeneuve d’Ascq*. Par temps de pluie, la hauteur d’eau de ce bassin d’orage tend à augmenter et il ne dispose pas d’écoulement gravitaire vers la *MR*. Pour éviter les débordements, un système de pompage a été mis en place, permettant d’évacuer à partir d’un certain niveau l’eau du lac vers la rivière. Ces apports sont ponctuels (de l’heure à la journée) mais conséquents par rapports aux débits moyens de la rivière. La qualité de l’eau de ce lac étant significativement différente de celle de la rivière, il est possible de suivre ces déversements au travers de la mesure de nombreux paramètres physico-chimiques. A titre de premier exemple, lors de périodes spécifiques, des variations de température liées à ces déversements dans la *MR* au niveau du LM ont été observées (figure 29, graphique B.).

Sur ce graphique, une augmentation brusque de la température est visible à partir de 7 heures du matin pour redescendre brusquement aux alentours de 11 heures. Les bandes bleues correspondent aux périodes d’activation des pompes du *LdH*, données obtenues grâce à la MEL. La durée de ce rejet correspond clairement à la période d’augmentation de la température observée au sein de la rivière. Il existe cependant un décalage important entre le déclenchement

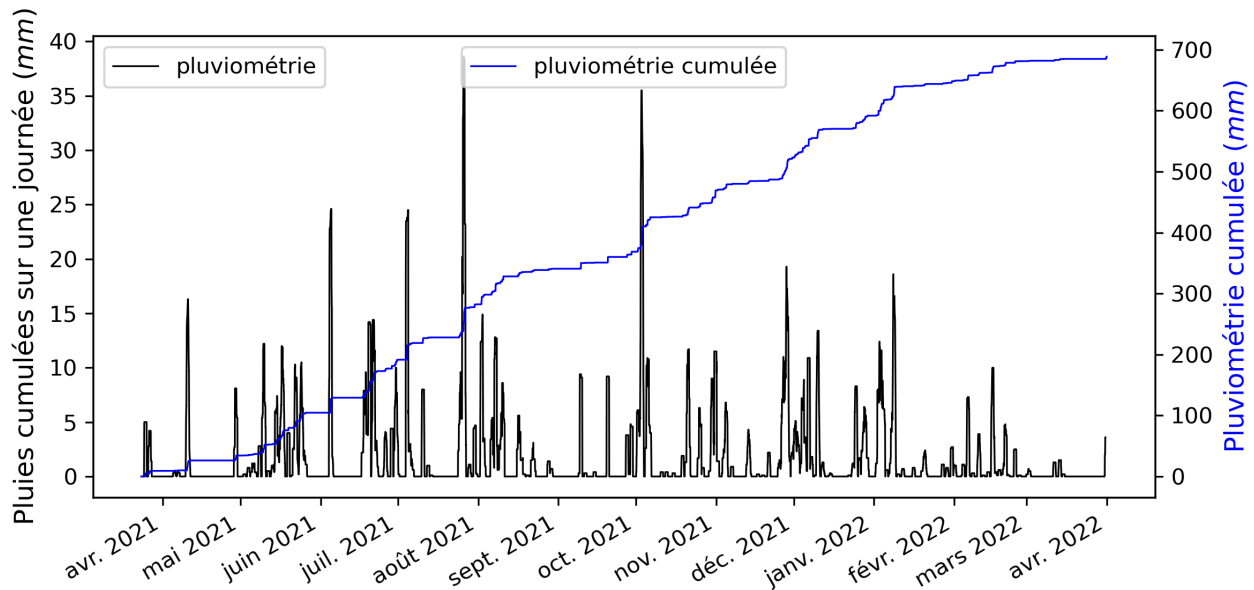


FIGURE 30 – Régime pluviométrique à VA. La courbe bleue présente la somme mobile sur 3 jours de précipitation et la courbe noire les précipitations cumulées sur la journée.

de ces pompes et la visualisation de l'arrivée de ces eaux au LM. Ce délai s'explique principalement par le décalage géographique entre ce rejet et la station de mesure. Sur cette période, il est observé une augmentation de  $0,4^{\circ}\text{C}$ , probablement causée par des eaux plus chaudes dans le lac. En effet, il s'agit d'une masse d'eau stagnante dont la température tend à augmenter plus fortement sur les périodes estivales que celle de la rivière.

### 2.1.2 Pluviométrie et hydrologie

Parmi les conditions météorologiques influençant le milieu, les pluies exercent de forts impacts sur les rivières, plus ou moins ponctuels (PUCZKO et JEKATIERYN CZUK-RUDCZYK 2020). Plusieurs facteurs entrent en jeu lors de ces événements : apport d'eau, apport de particules et de contaminants liés au lessivage de sols et/ou à l'érosion des berges, remise en suspension de sédiments, *etc.* Ainsi, il est important pour la bonne compréhension du milieu de prendre en compte la pluviométrie du site étudié. Cependant, cet exercice est rarement simple, en raison d'évènements pluvieux difficiles à localiser et à quantifier dans l'espace et dans le temps au niveau d'un bassin versant. Pour cette campagne, les relevés de pluviométrie sont fournis par la MEL grâce à la station de mesure de la STEU de VA. Les données obtenues sont présentées figure 30.

A l'échelle de l'année étudiée, la pluviométrie semble relativement « homogène » avec peu de périodes sans pluie et des intensités comparables. Cependant, différents régimes de pluie peuvent être identifiés localement, avec de fortes pluies brèves et des périodes de pluie plus modérées mais continues dans le temps. A l'aide des données historiques des précipitations observées sur le pluviomètre de la STEU de VA, il est possible de comparer les précipitations observées au cours de cette année de suivi avec celles des 30 dernières années (figure 31 page



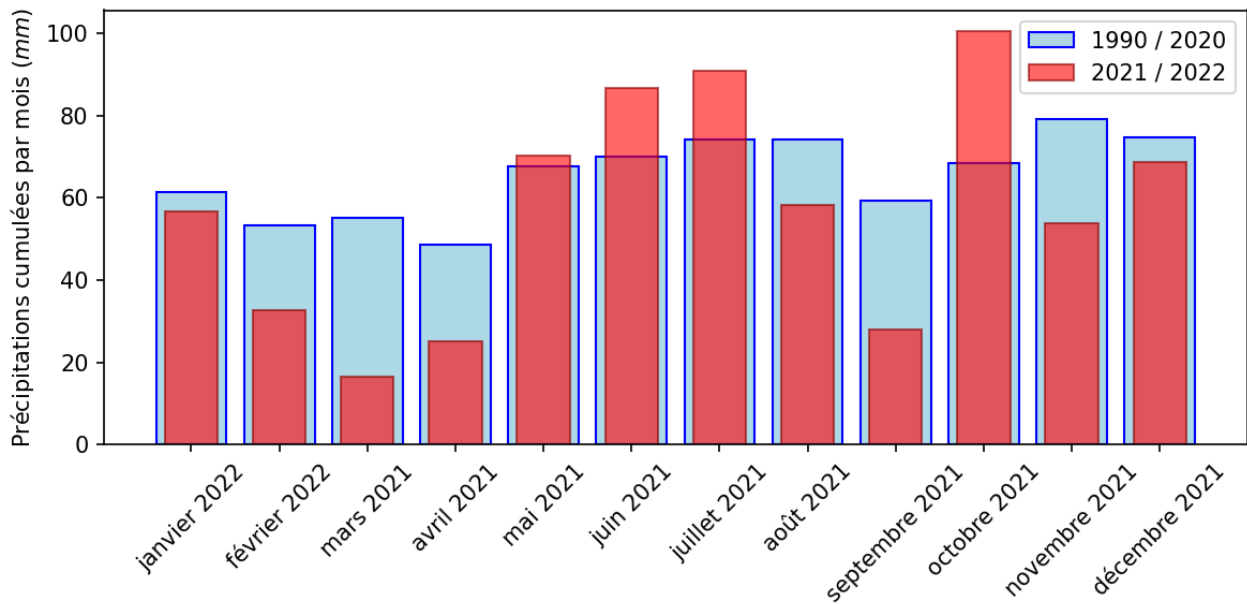


FIGURE 31 – Précipitations cumulées par mois à VA. En bleu, les moyennes de 1990 à 2020, et en rouge les données de 2021.

suivante).

La comparaison des régimes moyens de précipitation avec ceux de l'année de suivi permet de confirmer les grandes tendances lors du suivi : les mois d'avril et novembre ont été relativement secs par rapport aux moyennes (1990 - 2020) et les mois de juin et octobre ont été des mois particulièrement pluvieux.

En plus des différentes intensités des pluies, les espacements temporels des précipitations sont un facteur à prendre en compte dans l'étude de leurs impacts sur la rivière. En effet, il est possible d'imaginer par exemple que le ruissellement ne s'effectuera pas de la même manière sur un sol détrempé par rapport à un sol non saturé, voire sec sur les premiers centimètres. Également, la quantité de matière lessivée par une pluie dépendra du temps pendant laquelle l'eau de pluie a pu s'accumuler. Ainsi, l'analyse des événements pluvieux et de leurs impacts devra se faire en considérant leurs importances mais également le délai depuis lequel la dernière pluie importante a eu lieu. L'impact de tous les événements pluvieux ne pourra donc pas être traité de manière uniforme, mais nécessitera une approche plus fine, voire au cas par cas.

L'impact le plus direct des précipitations sur une rivière est évidemment l'augmentation de son débit et de son niveau d'eau. Ce dernier a pu être suivi directement au LM depuis le 2 juin 2021, puis avec une reprise début octobre pour la seconde campagne. La mesure du débit n'ayant pas pu être établie directement sur le site, les mesures utilisées seront celles d'un site en amont (*Bowines*, 59). Ces données hydrologiques sont présentées figure 32 page suivante.

Sans surprise, les événements pluvieux sont les principaux déclencheurs des augmentations de débits et de niveau d'eau au sein de la rivière. Il est également important de noter qu'il existe un décalage temporel entre le début des pluies et leurs effets sur la rivière. Ce laps de temps est en partie représentatif du temps nécessaire à l'écoulement des eaux et à leurs ruissellements,

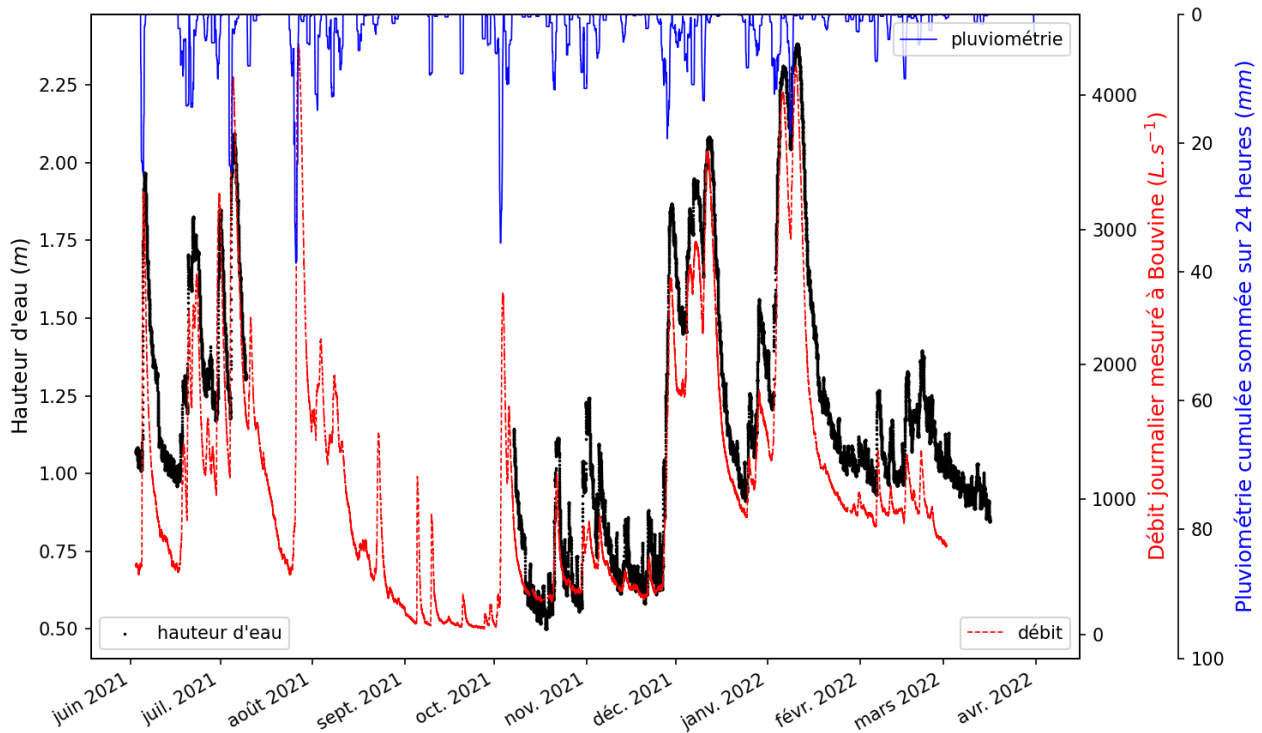


FIGURE 32 – Valeurs des hauteurs d’eau mesurées au LM (en noir), des débits mesurés en amont à la station de *Bouvines* (en rouge) et des pluies à la STEU de *VA* (en bleu) sur la campagne de suivi.

conditionnés en partie par l’état du sol et de la végétation.

Il est également intéressant de noter que les données de hauteur d’eau et celles de débit présentent des tendances communes très fortes, malgré leur éloignement de quelques kilomètres. Cette corrélation est présentée plus en détail figure 33 page suivante.

La relative bonne corrélation de ces données ( $R^2 = 0,95$ ) va permettre d’utiliser la hauteur d’eau comme un proxy du débit pour le site d’étude, en l’absence de données *in situ*. De la même manière, le débit mesuré à *Bouvines* pourra être utilisé pour estimer l’état hydrologique de la rivière lors des périodes où la mesure de hauteur d’eau n’était pas opérationnelle.

Comme les pluies ont un fort impact sur la qualité de l’eau au sein de la rivière, il est intéressant de séparer les périodes « temps secs » des périodes « temps de pluie ». Il existe dans la littérature de nombreuses méthodologies permettant de définir ces périodes de manière distincte. Ici, il est choisi d’utiliser une méthode centrée sur le débit de la rivière, en considérant tout dépassement de 20 % du débit de base de la rivière comme un impact significatif des pluies sur le milieu (BLAEN et al. 2016 ; KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020c). Comme le débit de la *MR* varie fortement au cours du temps, il est intéressant de déterminer le débit de base de manière mensuel. Ce débit correspond à la valeur minimale du débit mensuel. Le résultat obtenu est présenté figure 34 page 107.

Avec cette méthodologie, 45 % de la période mars 2021 – mars 2022 sont considérés comme impactés par les précipitations. Les périodes d’augmentation de débit sont clairement identi-

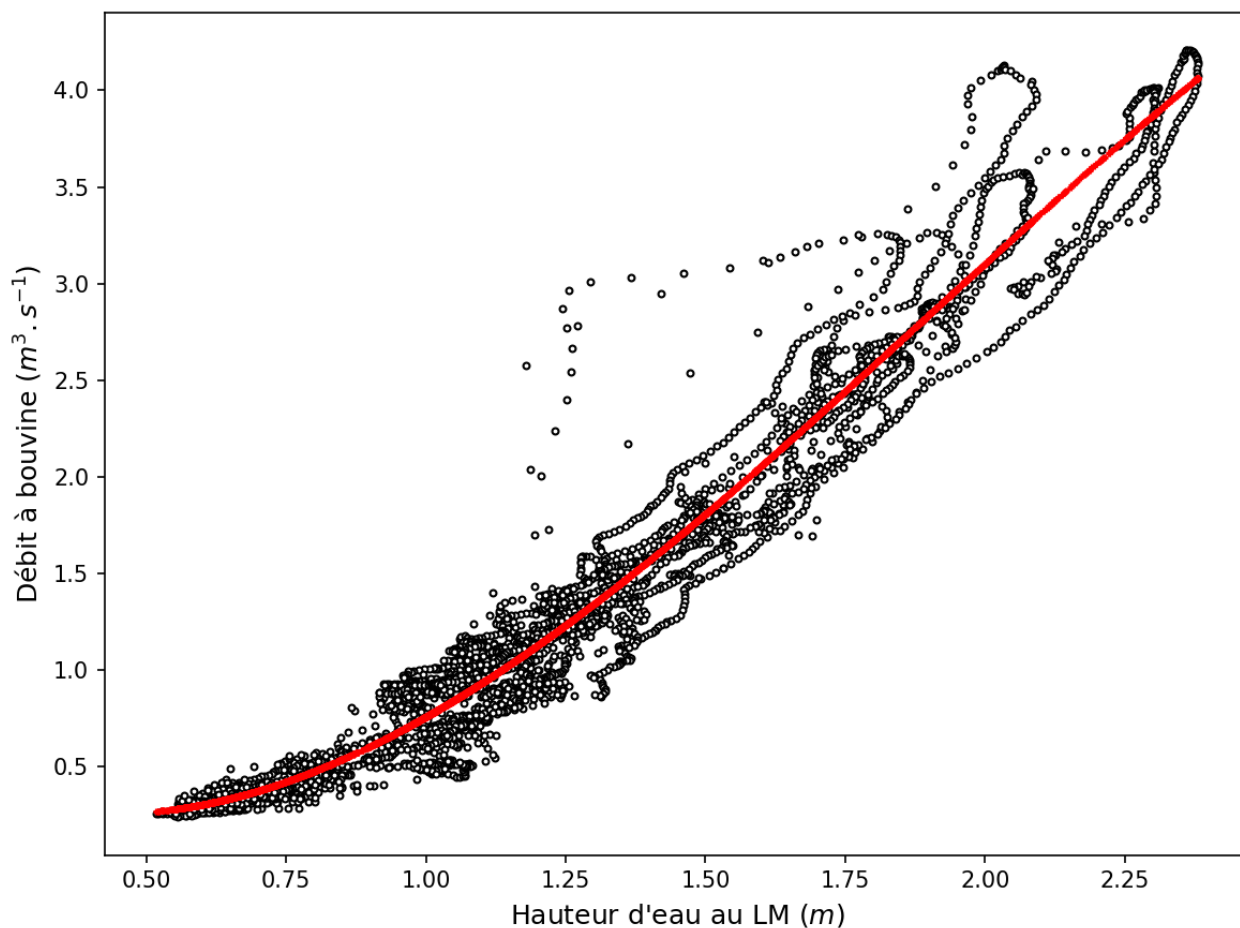


FIGURE 33 – Relation entre la hauteur d’eau au LM et le débit mesuré à *Bouvines*. Les données réelles sont présentées en noir et le modèle en rouge.

fiées dans les périodes impactées par les pluies, et ce tout au long du suivi. Pour autant, cette approche peut apporter des biais, par exemple quand il y a une succession de pluies importantes qui ne permettent pas au débit de retrouver son débit de base entre deux événements. C’est particulièrement le cas entre mai et septembre 2021 où le débit de base est probablement beaucoup plus faible (courbe bleue). A partir de cette classification, il est possible de contextualiser les données haute fréquence mesurées par le LM en fonction de l’état de la rivière.

## 2.2 Turbidité

Parmi les différents paramètres suivis au LM, la turbidité est l’un de ceux les plus impactés par les pluies. De nombreux phénomènes peuvent expliquer cette relation de cause à effet : apports de matière par le lessivage, dilution par apport d’eau claire, remise en suspension de sédiments, érosion des berges ... Ces apports de matières sur des périodes courtes impactent fortement la qualité de l’eau, et sont considérés comme représentant une part importante lors des analyses de flux de nombreux composés comme les métaux traces, les phosphates et les substances organiques hydrophobes (MEYER et al. 2021). Les données de turbidité obtenues lors de la campagne de mesure sont présentées figure 35 page 108.

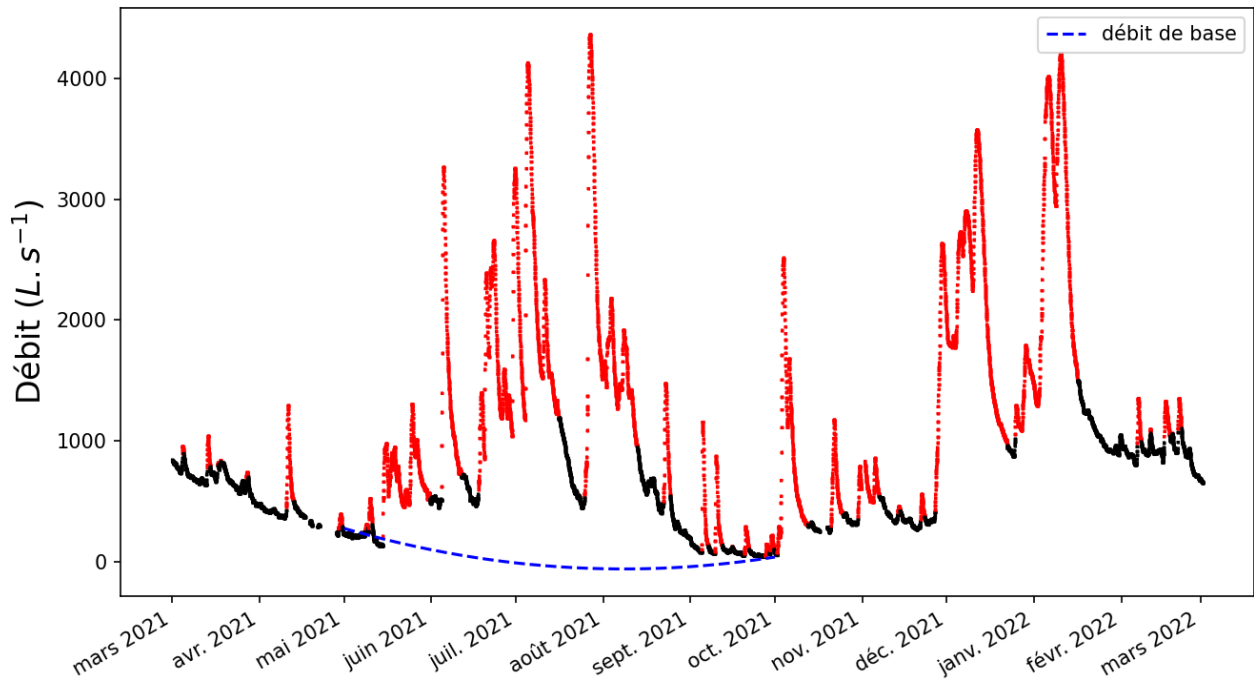


FIGURE 34 – Discrimination des périodes de « temps sec » (en noir) et « temps de pluie » (en rouge) basées sur le débit mensuel au sein de la *Marque Rivière*.

La mesure de la turbidité au cours de ce suivi présente une forte variabilité au cours du temps, avec des amplitudes importantes. Globalement, des augmentations très significatives sont visibles tout au long de la campagne, principalement consécutives à de forts évènements pluvieux. Il apparait toutefois que cette relation n'est pas systématique, et que des pluies d'intensités comparables n'entraînent pas automatiquement des réponses équivalentes en turbidité. Ces différences de réaction du milieu peuvent être attribuées aux différents régimes de précipitation comme évoqué précédemment.

Un second point intéressant est la différence de ligne de base entre les deux campagnes de mesure (en moyenne 8 FNU pour la première campagne *versus* 39 FNU pour la seconde). Pour expliquer cet écart, deux arguments peuvent être avancés. Tout d'abord une explication physico-chimique avec une plus grande turbidité naturelle durant la seconde campagne. Le niveau d'eau de la rivière peut impacter la dilution des matières en suspension, avec un plus faible niveau d'eau sur le début de la seconde campagne. De plus, la première campagne a été marquée par une quantité importante d'algues dans la rivière, dont la présence peut venir piéger une partie des particules et ainsi réduire la turbidité observée. Une seconde hypothèse pourrait être également la hauteur de la pompe au sein de la rivière (figure 35 page suivante). En effet, lors du début de la seconde campagne, la pompe a été placée plus proche du sédiment dû à un étiage sévère, ce qui peut augmenter la quantité de sédiments prélevée par la pompe lors des remises en suspension. En effet, quelques semaines plus tard, lorsque le niveau est remonté, la pompe a été éloignée de la surface du sédiment entraînant des valeurs de turbidités plus faibles.

Pour aller plus loin dans l'analyse de ce signal, il a été choisi de le séparer en deux parties distinctes. La première est composée des périodes pendant lesquelles il n'y a pas de précipita-

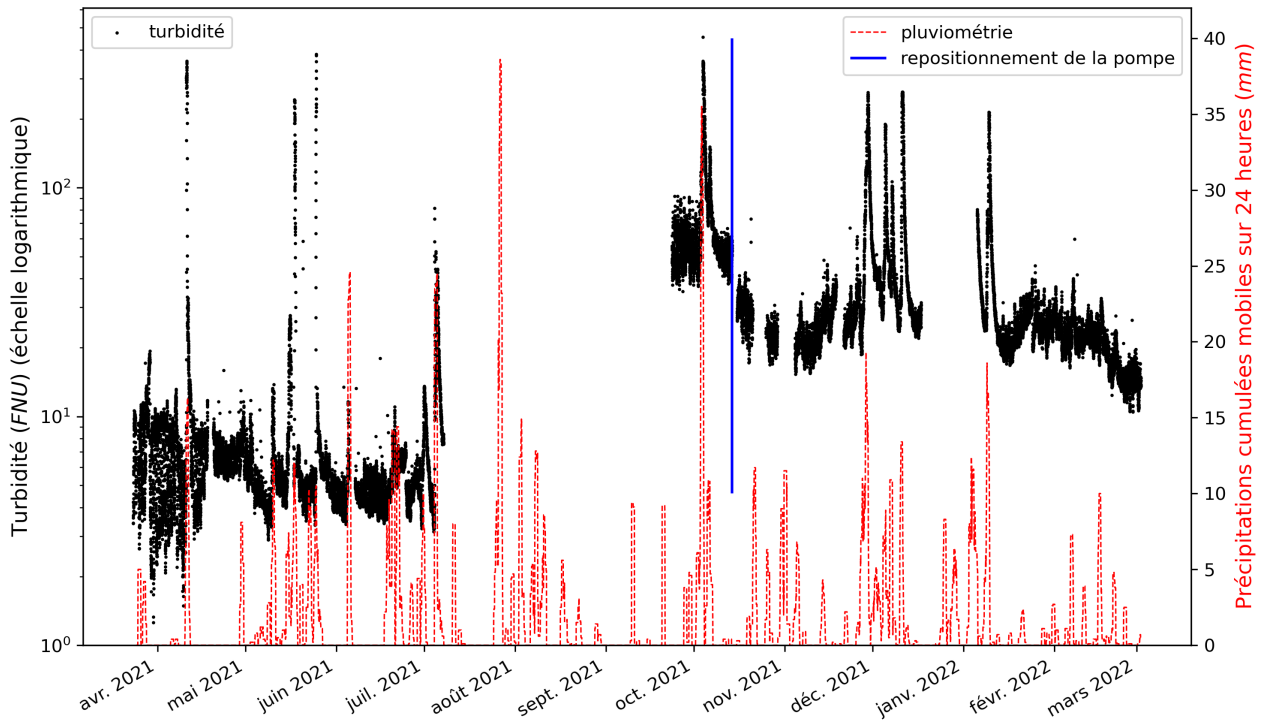


FIGURE 35 – Données haute fréquence de la turbidité, présentées en noir sur une échelle logarithmique. Les données en rouge représentent la pluviométrie cumulée par jour sur la période du suivi. Le changement de positionnement de la pompe davantage en surface est indiquée par la droite verticale bleue.

tions mesurées sur le secteur, constituant ainsi une évolution du signal dans des conditions « normales » de fonctionnement de la rivière. La figure 36 page suivante présente ainsi plusieurs périodes de ce type, réparties sur les deux campagnes.

Sur l'ensemble de ces trois périodes, la turbidité présente des cycles de variations globalement réguliers. La figure 36 page suivante (A et B) présentent des cycles journaliers bien définis avec des périodes nettes d'augmentation et de diminution de la turbidité. Sur la période A, les cycles augmentent en début de nuit pour diminuer en journée, alors que sur la période B, c'est l'opposé qui se produit. Quant à la période C, les augmentations de turbidité ont majoritairement lieu le matin avec une diminution à partir de la mi-journée. Ces changements de comportement sont difficiles à justifier en l'absence de données complémentaires (notamment biologiques) mais au vu de ces données, il apparaît que plusieurs mécanismes et forçage pourraient expliquer ces évolutions. En avril, l'hypothèse posée pour expliquer ces variations nyctémérales dans la thèse d'IVANOVSKY (2016) était l'augmentation de l'activité des organismes présents dans la rivière la nuit, entraînant d'une part une remise en suspension de sédiments mais également le relargage des particules piégées par les macrophytes présents (COOPER, OUTRAM et HISCOCK 2016). En juin, la qualité de l'eau est très dégradée la nuit avec des hypoxies sévères systématiques, ce qui conduit probablement les organismes à s'adapter en concentrant davantage leur activité durant la journée. En novembre, les valeurs de turbidité sont tout d'abord plus importantes, ce qui pourrait s'expliquer par l'absence de macrophytes qui ne servent plus de filtres à particules

et par des vitesses d'eau plus importantes, favorisant l'érosion des berges et l'entraînement des particules. Par ailleurs, en période hivernale, les cycles jour/nuit ont disparu en raison d'une activité moindre des organismes aquatiques, voire en partie de leur disparition suite à plusieurs épisodes anoxiques les mois précédents. Pour autant, des variations journalières sont partiellement observées, en lien avec le fonctionnement de la STEU de VA. La reprise de la consommation d'eau le matin entraîne une augmentation des rejets d'eau traitée qui a pour premier effet une augmentation du débit de la rivière avec une remise en suspension des particules. En journée, l'eau de la STEU étant moins turbide que celle de la rivière, la turbidité a alors tendance à diminuer.

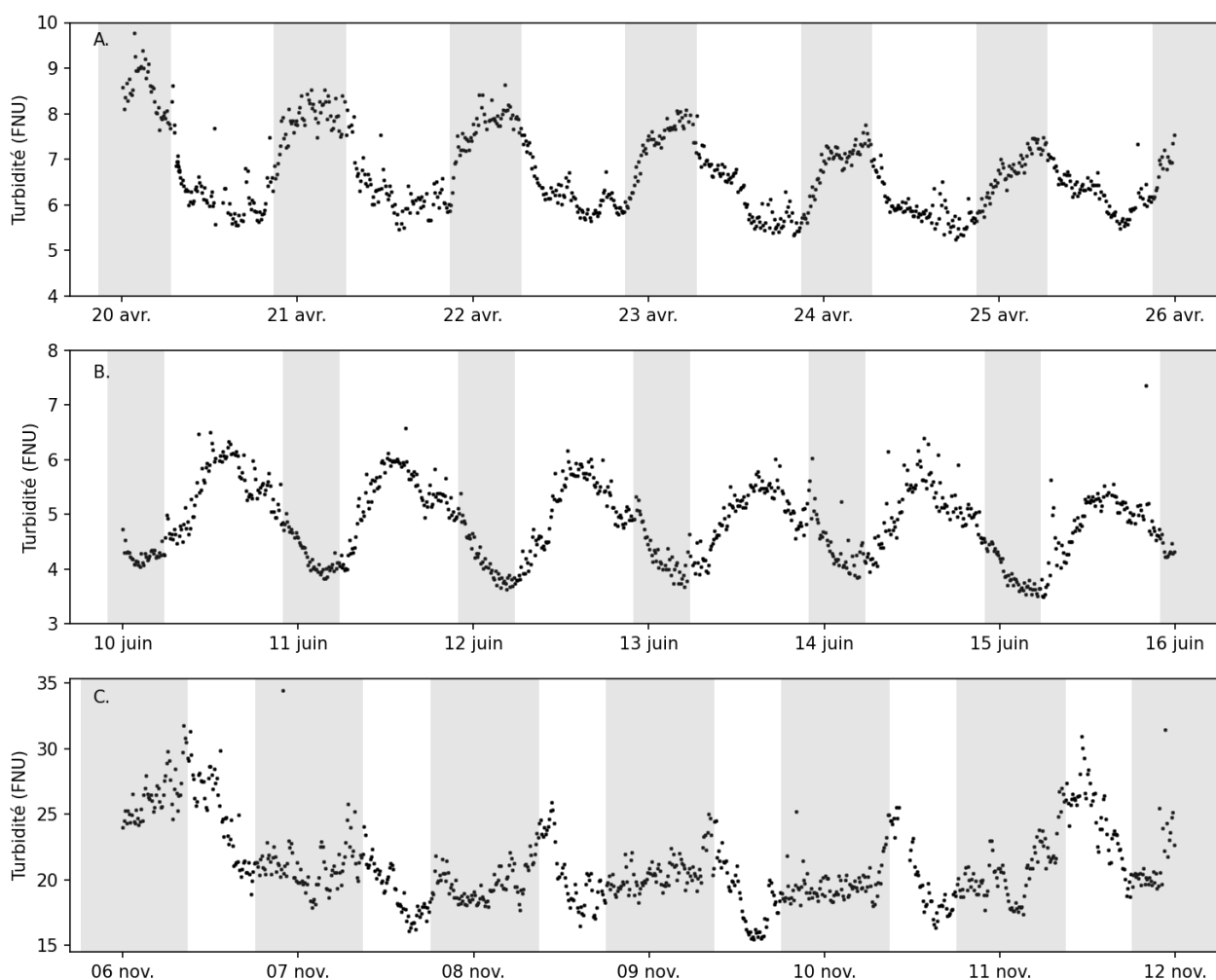


FIGURE 36 – Variations de la turbidité sur des périodes de fonctionnement « normales » de la rivière. Différentes périodes sont représentées avec : A. du 20 au 26 avril 2021 ; B. du 10 au 16 juin ; C. du 06 au 12 novembre 2021.

Le comportement moyen journalier par temps sec de la turbidité est également présenté sur figure 37 page suivante. Il apparaît clairement que le profil journalier de la turbidité évolue au court du temps. Il sera fait référence à cette figure par la suite de ce document pour les autres paramètres.

La seconde partie regroupe les périodes pluvieuses. Comme expliqué précédemment, les

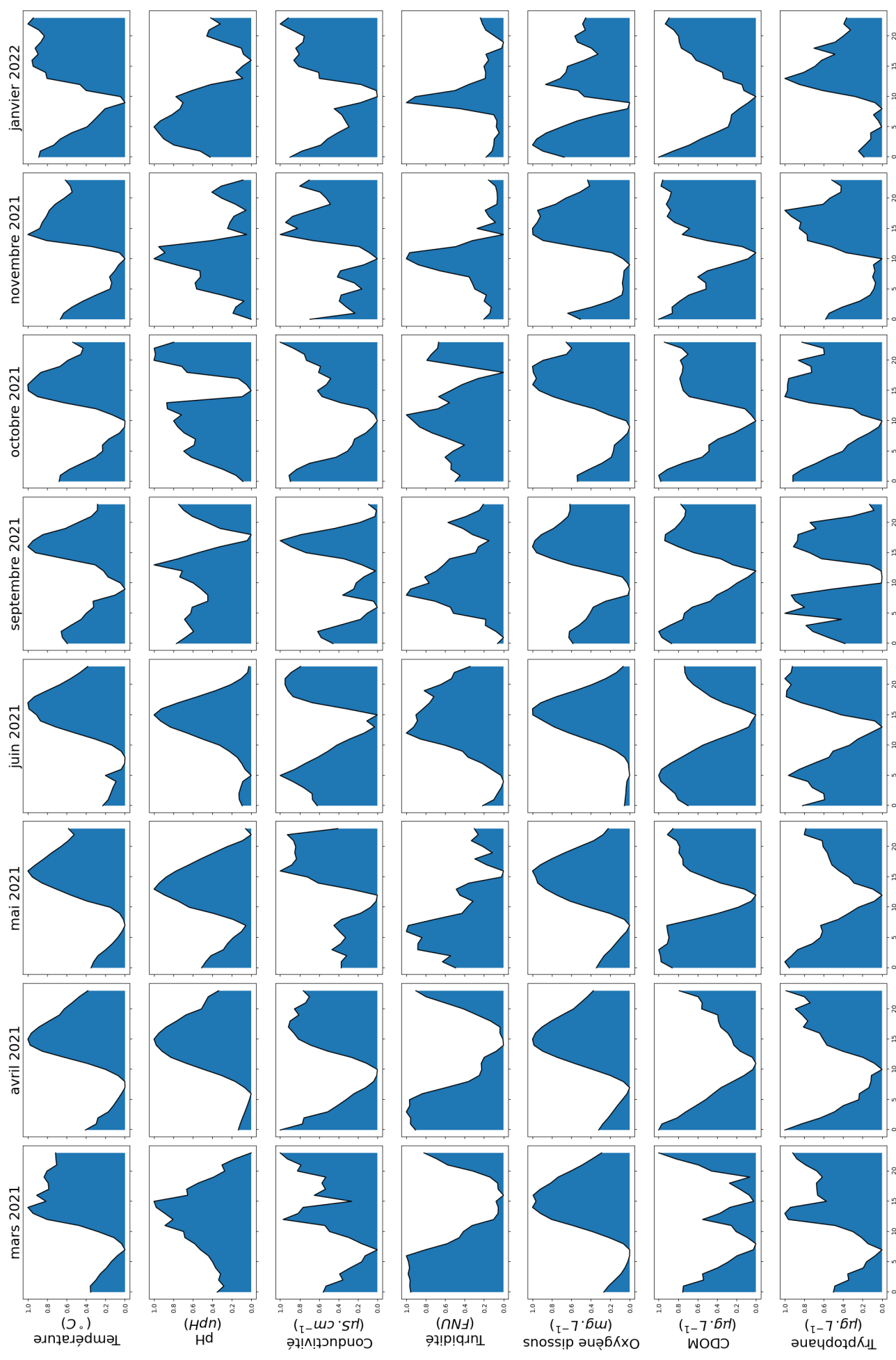


FIGURE 37 – Profils journaliers moyens par temps sec des paramètres suivis en haute fréquence au LM.

pluies sont hautement variables sur la durée du suivi, que ce soit en termes d'intensité, de durée ou encore de délai avec les précipitations précédentes. Différentes évolutions de la turbidité peuvent alors être observées au sein de la rivière, comme le montre la figure 38.

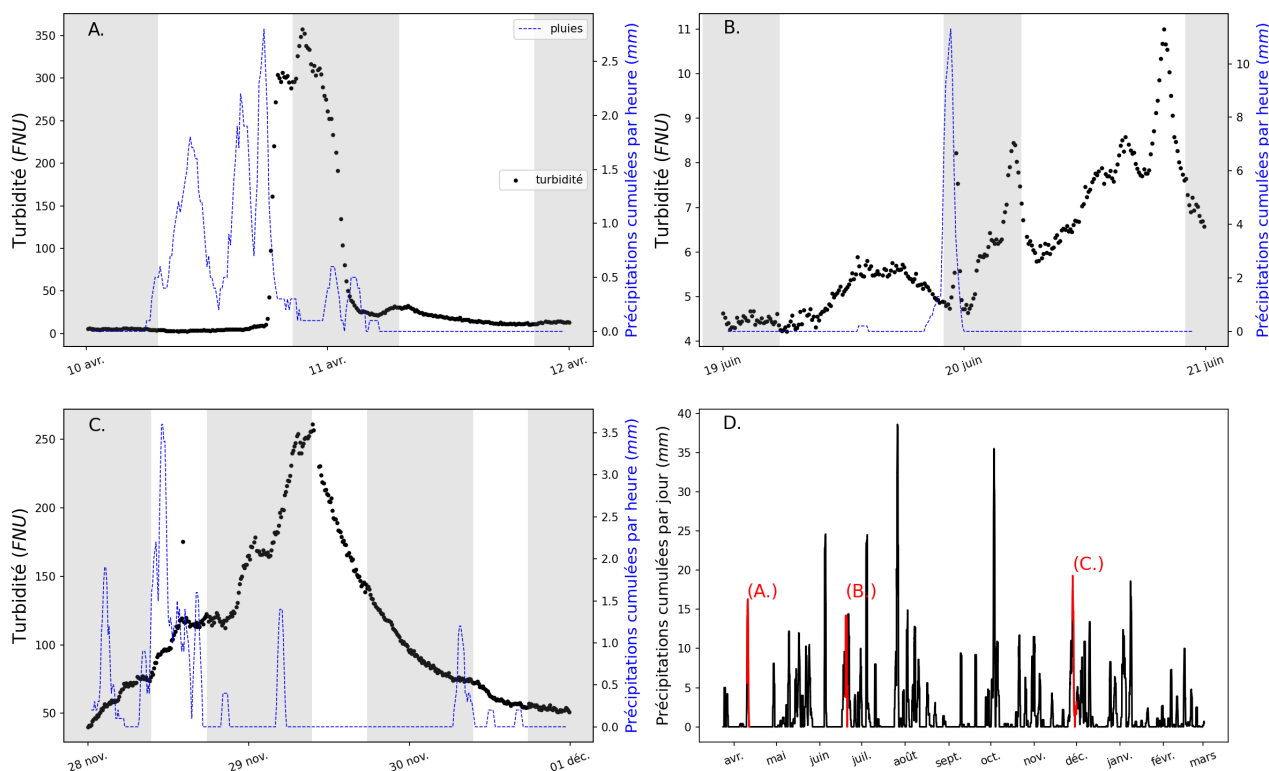


FIGURE 38 – Impacts de différents évènements pluvieux sur la turbidité. Les graphiques A, B et C présentent en noir la turbidité et en bleu les précipitations cumulées par heure sur différentes périodes, respectivement mi-avril, mi-juin et fin novembre. Le graphique D identifie les pluies présentes sur ces trois évènements au sein du régime de précipitation étudié sur l'année de suivi.

Sur cette figure, trois évènements pluvieux sont présentés, avec des impacts différents sur la turbidité malgré des quantités de précipitations comparables (16 mm, 14 mm et 16 mm). Le graphique D figure 38 quant à lui identifie en rouge les pluies étudiées au sein de trois cas de figure différents.

Pour le première évènement, l'impact sur la turbidité est intense, avec un passage de 6 FNU en moyenne sur les cycles journaliers à plus de 300 FNU en moins d'une heure. Cette pluie est consécutive à une période sèche, et est caractéristique d'un évènement orageux. Ces hauts niveaux de turbidité sont mesurés pendant plusieurs heures avant un retour à des valeurs observées avant la pluie. Il s'agit ici d'un fort apport par le lessivage direct des sols, des déversoirs d'orage, la remise en suspension de sédiment, l'érosion des berges, engendrant des turbidités très intenses, et où la qualité de l'eau est impactée fortement pendant quelques heures.

Le second exemple présente cette fois ci une modification beaucoup plus faible de la turbidité, de l'ordre de deux fois les valeurs mesurées sur les cycles journaliers. Les deux pluies sont pourtant comparables en terme de cumul de précipitation, avec cependant une intensité bien plus importante sur le second évènement, où la précipitation se concentre sur quelques heures.



L'origine de la différence d'impact sur la rivière entre ces deux événements reste cependant difficile à identifier mais la pluie précédant cet événement était intense et avait déjà peut-être « nettoyé » les zones de sédimentation.

Le dernier exemple présente cette fois-ci une pluie fin novembre, qui entraîne une forte augmentation de la turbidité, avec cependant une évolution plus progressive. L'augmentation ainsi que la diminution de la turbidité mesurée s'étalent ainsi sur plusieurs jours.

La turbidité est donc bien impactée par les pluies, de diverses manières et presque spécifiquement pour chaque événement. Les fortes augmentations de turbidité consécutives aux pluies sont interprétées par le biais de différents phénomènes : fort lessivage des sols en amont du site d'étude, rétention des particules par les macrophytes, érosion des berges, remise en suspension de sédiments ou encore chasses dans les déversoir d'orages (DO). La contribution de chacune de ces sources reste cependant difficile à discriminer, mais pourrait en partie être à l'origine des différents impacts observés sur la rivière pour des précipitations comparables.

Malheureusement, l'ensemble des événements pluvieux présents lors de cette campagne n'a pas pu être suivi dans leur totalité, principalement pour des raisons techniques. Comme décrit dans la section 2.1 page 59, le premier déploiement de ce LM a subi plusieurs ajustements techniques pour permettre son bon fonctionnement. Des problèmes se sont ainsi présentés lors de ces fortes augmentations de turbidité, en lien avec le système hydraulique du LM. La difficulté principale était de maintenir un débit de pompage suffisant lors de ces périodes, où une grande quantité de matière charriée par la rivière (macrophytes, branchages et autres déchets) entraînait un colmatage de la crépine de la pompe immergée. Ainsi, de nombreuses augmentations de turbidité ont entraîné rapidement un arrêt du LM, dû à l'absence d'eau au sein de la cellule à circulation, et n'ont ainsi pas pu être suivis dans leur ensemble. Au fur et à mesure des modifications techniques (tests de crépines sur la pompe, coupure automatisée de la pompe lors d'une baisse de débit pour permettre un rétrolavage de la crépine), ces incidents ont pu être réduits de manière significative, permettant une meilleure observation des phénomènes pluvieux. En plus des arrêts du LM, des phénomènes sporadiques de changements brutaux de la turbidité ont été observés, dont l'origine supposée est encore une fois liée à des problèmes techniques. La figure 39 revient sur deux exemples de tels événements.

Sur la figure 39 page précédente (graphique A), le signal de turbidité chute de moitié en l'espace de 20 minutes (le 29 mars au matin). L'augmentation précédente semble correspondre à un encrassement de la sonde multiparamètre et donc du capteur de turbidité. La forte diminution à 8 heures du matin correspond au passage de l'opérateur sur le laboratoire mobile pour effectuer le nettoyage de la sonde. Le balai rotatif n'est pas systématiquement suffisant pour assurer la bonne performance des capteurs, notamment lors de la présence d'algues pouvant s'accumuler et s'enrouler autour de l'axe du balai. Pour la figure 39 page précédente (graphique B), un événement similaire est observé avec une augmentation importante et linéaire des valeurs de turbidité sur plusieurs jours. La chute observée s'effectue cette fois-ci à 1 heure du matin, et n'est donc pas induite par le nettoyage manuel de la sonde. Il est difficile de comprendre ce

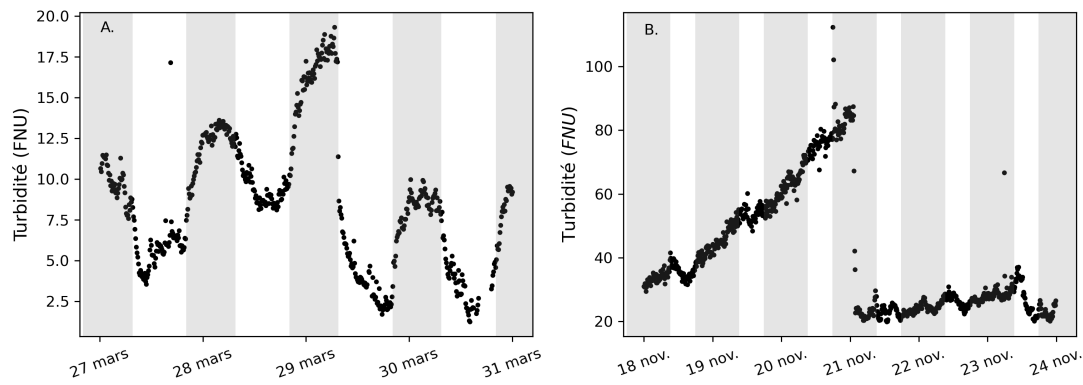


FIGURE 39 – Exemples d'évolutions brutales de la turbidité lors du suivi.

type d'évènements mais plusieurs hypothèses peuvent être envisagées : (i) une accumulation de matière sur la sonde (feuilles mortes, herbes...) finalement chassée ; ou (ii) un encrassement progressif de la pompe entraînant un envoi plus important de particules vers la cellule. Le moment de la diminution semble correspondre à une période où le rétro-lavage (voir section 2.1 page 59) a été mis en place.

En résumé, la turbidité présente un comportement cyclique nyctémérale irrégulier tout au long de la campagne, avec des cycles perturbés principalement par les évènements pluvieux qui peuvent entraîner de fortes augmentations de turbidité. La mesure de la turbidité reste cependant dépendante du système malgré l'utilisation d'une cellule à débordement, et de nombreux évènements pluvieux n'ont pas pu être suivis dans leur intégralité en raison d'encrassements souvent rapides du système hydraulique.

## 2.3 Dioxygène dissous et pH

A la différence de la température et de la turbidité qui dépendent principalement de processus extérieurs venant impacter le fonctionnement de la rivière, les variations observées de pH et de dioxygène dissous proviennent principalement de processus propres aux mécanismes biogéochimiques des systèmes aquatiques. Les données sur le dioxygène dissous (en pourcentage de saturation) et le pH sont présentées figure 40 page suivante.

Il est choisi ici de présenter les données de dioxygène dissous en pourcentage de saturation pour masquer l'effet des variations de température qui impactent la solubilité physique du dioxygène dans l'eau. Visuellement, des différences importantes sont présentes entre les deux campagnes. Les amplitudes des variations journalières sont bien plus marquées lors de la période mars – juin 2021 comparées à celles présentes entre juillet 2021 et février 2022. De plus, la tendance du signal sur la période de la première campagne présente une forte diminution du taux d'oxygène dans le milieu, passant de 75 % entre mars et avril 2021 pour atteindre des taux avoisinant les 20 % sur la période de juin à juillet 2021. La seconde campagne présente une tendance inverse avec une augmentation globale entre fin septembre 2021 et début mars 2022,

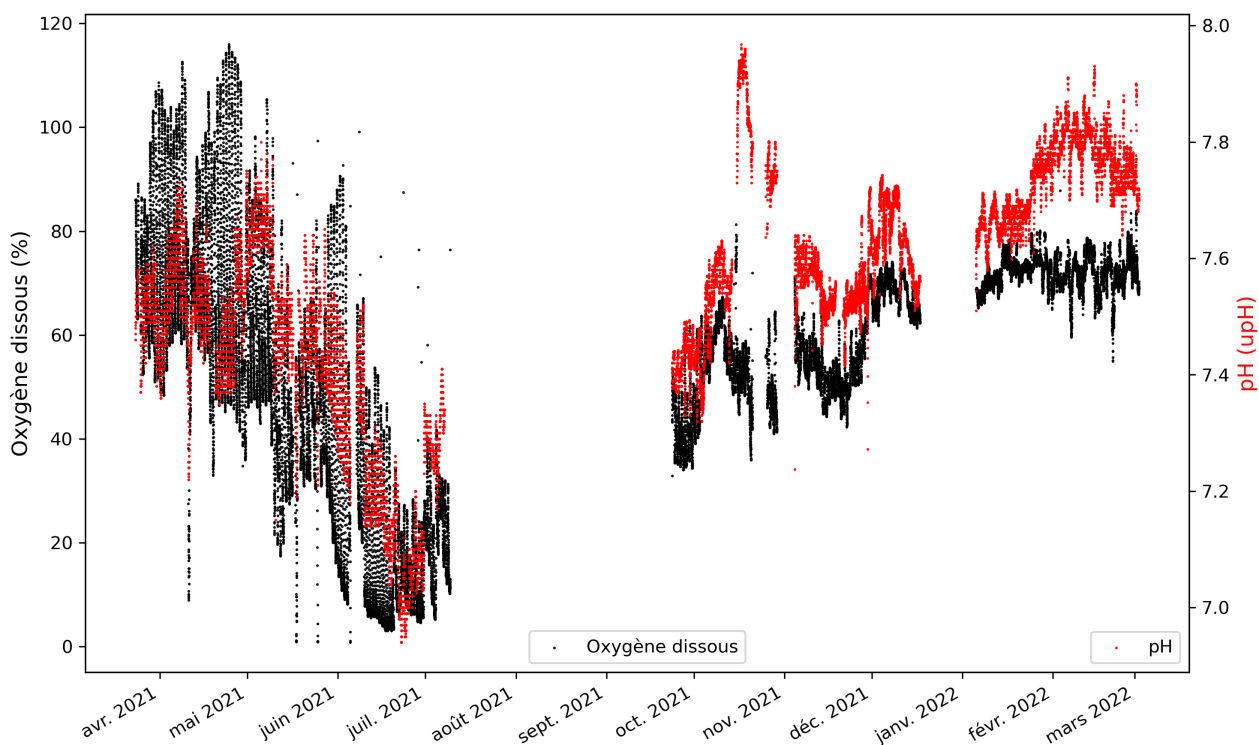


FIGURE 40 – Données haute fréquence du dioxygène dissous (en noir) exprimé en pourcentage de saturation et du pH (en rouge).

où les taux de dioxygène dissous deviennent comparables à ceux observés fin mars 2021.

Les tendances globales sur le pH sont comparables à celles sur le dioxygène. Pour la seconde période de suivi, les valeurs de pH augmentent de septembre à mars 2022 alors que la période de juin à juillet présente une nette diminution. A l'échelle journalière, les amplitudes de pH observées sont relativement faibles et proches de la limite de détection du capteur, n'excédant pas les 0,2 upH. Ces faibles variations de pH sont principalement dues à la nature des sols sur le bassin versant, avec une concentration importante en carbonate qui tamponne le milieu.

En plus du facteur température qui impacte physiquement les teneurs en dioxygène dissous, le second processus impactant majoritairement ces teneurs en raison de sa rapidité par rapport aux équilibres de dissolution est l'activité biologique. En effet, cette activité conditionne l'évolution de ce paramètre selon deux mécanismes opposés : la respiration et la photosynthèse. La respiration est un mécanisme toujours présent consommant du dioxygène pour produire du  $\text{CO}_2$ , tandis que la photosynthèse entraîne une production de dioxygène au sein du milieu grâce à l'énergie lumineuse et est donc uniquement active en journée pour les organismes chlorophylliens. Cela conduit en général à la présence de cycles nyctéméraux : ils consistent en une augmentation du dioxygène en journée, suivi d'une diminution la nuit. Ces processus influencent de façon importante les teneurs en dioxygène dissous lors de la production primaire qui démarre en tout début de printemps, avec des amplitudes de cycles d'autant plus marquées que le milieu est eutrophe. Pour le pH, l'évolution des teneurs en dioxyde de carbone dissous en présence d'ions hydrogénocarbonates influence sur les équilibres chimiques et il n'est donc pas étonnant d'observer les variations de pH les plus importantes lors des périodes où l'activité

biologique est la plus intense.

Ces processus conditionnent alors l'évolution journalière du pH et du dioxygène dissous sur la période où la photosynthèse est importante. Lorsque celle-ci est moins efficace, les évolutions de ces deux paramètres sont à la fois moins intenses et contrôlées par d'autres phénomènes. La figure 41 présente deux exemples de cycles journaliers par temps sec : le premier en période de forte activité biologique et le second où cette dernière est probablement très limitée.

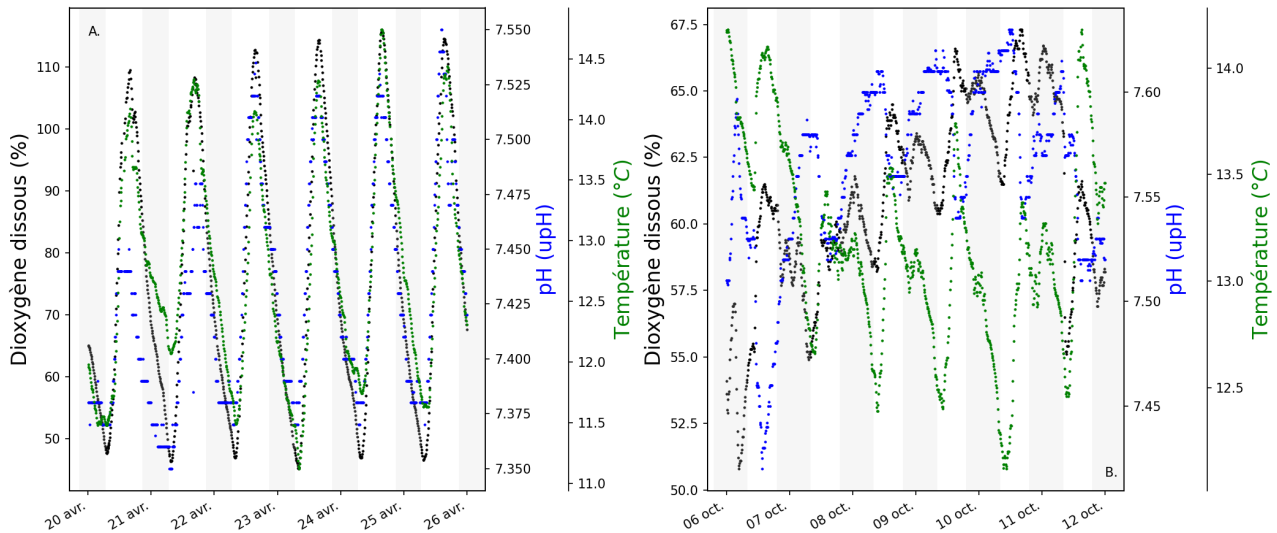


FIGURE 41 – Variations journalières de la saturation en dioxygène dissous (en noir), du pH (en bleu) et de la température (en vert) sur deux fenêtres d'observation par de temps secs.

Sur la figure 41 A, la période considérée se situe du 20 avril au 26 avril, période où la photosynthèse est classiquement très intense. Celle-ci est notamment visible au travers d'amplitudes des cycles de dioxygène dissous importantes (de 50 % à plus de 110 % de saturation), avec des augmentations à partir de l'aube pour atteindre des maxima en fin de journée. La respiration devient ensuite prépondérante entraînant une diminution jusqu'au lendemain matin. L'influence de la concentration en dioxyde de carbone dissous entraîne des variations sur le pH selon le même schéma que le dioxygène, avec des amplitudes de variation d'environ 0,2 upH. La qualité de l'eau est alors sur cette période grandement impactée par ces processus biologiques.

A l'inverse, la figure 41 B présente une période où la photosynthèse est beaucoup moins active. Les corrélations entre pH et O<sub>2</sub> ainsi qu'entre température et O<sub>2</sub> ne sont alors plus significatives ( $R = 0,29$  et  $-0,22$ , respectivement). Les amplitudes du pH et du dioxygène diminuent grandement, avec des valeurs d'environ 0,05 upH et 5 % respectivement. Les variations observées sur ces paramètres dépendent principalement de l'effet de la STEU, comme vu précédemment avec la température (figure 29 page 102). Cet effet est particulièrement visible sur le dioxygène dissous, où une augmentation est visible en soirée, sur la même période que l'augmentation de la température. En effet, les eaux de sorties de la STEU de VA sont enrichies en dioxygène à la suite de la présence d'un système de cascade avant rejet. Ainsi, les augmentations de débits de la STEU en fin de journée provoquent une oxygénation locale et limitée se répercutant en aval au niveau du LM. Pour le pH, les variations ne correspondent ni à celles du dioxygène, ni

à celles des débits de la STEU. Les très faibles diminutions du pH en journée pourraient être liées à des activités du métabolisme un peu plus importantes. Ce découplage entre les teneurs en dioxygène et de pH est observé à partir du mois de septembre 2021 et ce jusqu'à la fin du suivi (figure 37 page 110).

Au-delà des variations journalières, le dioxygène dissous et le pH sont également fortement impactés par les évènements pluvieux. La figure 42 revient sur deux des précipitations présentées figure 38 page 111.

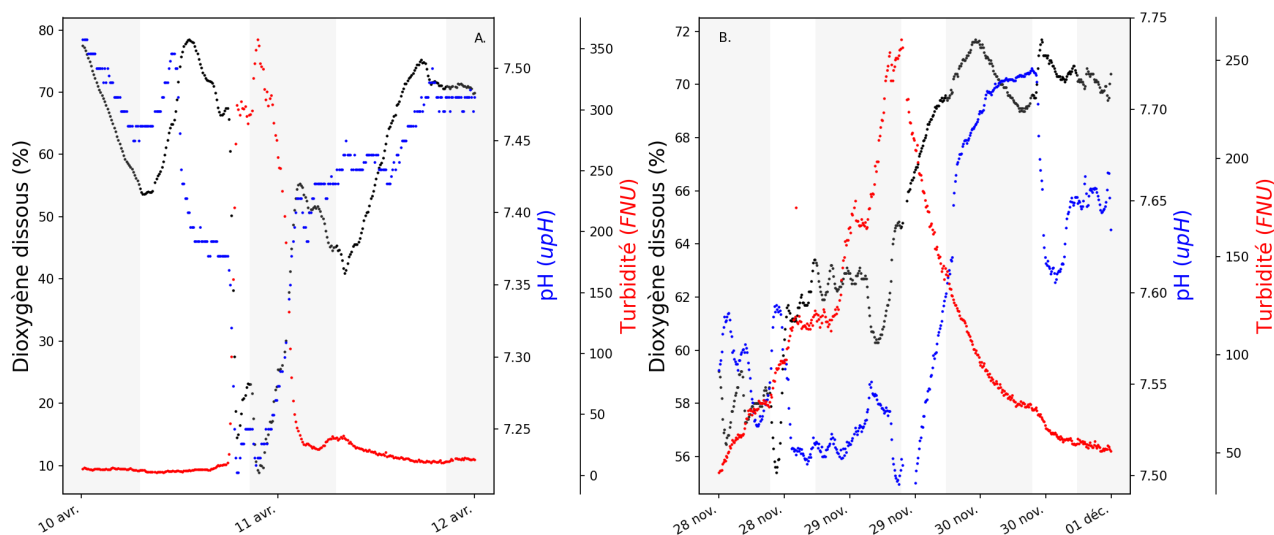


FIGURE 42 – Variation du dioxygène dissous et du pH sur deux évènements pluvieux.

Sur la figure 42 A, le pH et le dioxygène dissous sont fortement impactés par la pluie et l'arrivée du pic de turbidité. Dès que la turbidité commence à augmenter, le pH et l'oxygène dissous chutent brutalement. Les valeurs de dioxygène passent de 70 % de saturation à 15 % en 1 heure, entraînant un changement extrêmement rapide et brutal de la qualité de l'eau. Cette chute d'oxygène peut être interprétée par l'action de plusieurs phénomènes. Tout d'abord la remise en suspension de sédiments, fortement anoxique, consommant l'oxygène présent dans le milieu. Un second phénomène peut-être un apport important de matière organique biodégradable, par le biais du lessivage des sols en amont, d'un débordement des STEU et/ou de chasse dans les DO. Cet apport de MO va être dégradé rapidement par l'activité bactérienne, entraînant une forte consommation de l'oxygène présent dans le milieu. De la même manière que précédemment, les précipitations lors de la seconde campagne impactent de manière différente le milieu. Sur la figure 42 B, le pic de turbidité entraîne une légère baisse des teneurs en dioxygène avant ré-augmentation. Malgré des niveaux de turbidité comparable, l'impact sur le milieu est largement différent. La première hypothèse est que le lessivage lors de cet évènement ne transporte pas autant de MO que sur le premier évènement, ou du moins une MO de nature différente. De plus, l'activité bactérienne est probablement moins intense fin novembre dans la MR, ce qui limite les phénomènes de dégradation. L'éventuelle diminution de l'oxygène via la remise en suspension de sédiment est également absente lors de cet évènement.

## 2.4 Conductivité

La conductivité d'une eau est définie comme sa capacité à conduire le courant. Elle constitue donc une indication sur la concentration en sels dissous. Dans le bassin *Artois-Picardie*, la présence d'horizons crayeux engendre des valeurs de conductivités importantes dans les cours d'eau. Les données de conductivité sont présentées figure 43.

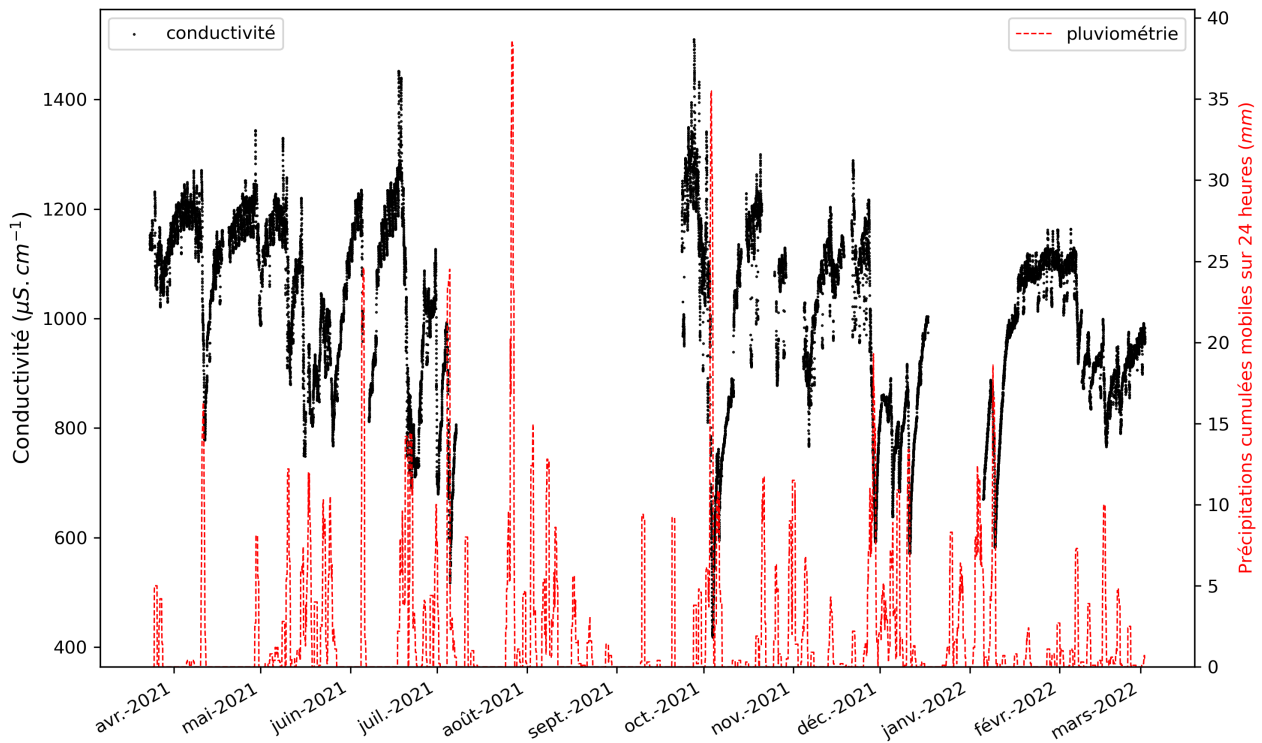


FIGURE 43 – Évolution de la conductivité mesurée au sein du laboratoire mobile. La pluviométrie est ajoutée en rouge.

Comparée aux autres paramètres, la conductivité ne présente pas de fortes différences entre les deux campagnes, et semble donc peu sensible aux changements saisonniers. De fortes variations sont cependant observables au cours du temps, mais avec des intensités variables. En plus du contexte géologique particulier, des apports en sels dissous peuvent être d'origine anthropique (industries, STEU ...). Dans le cas particulier des STEU, des apports importants en anions et cations (chlorures, sulfates, sodium, ...) ont été identifiés. Ces apports sont particulièrement observables par temps secs, et sont présentés figure 44 page suivante. Les variations du débit de la STEU et de la conductivité sont très similaires avec un  $R^2 = 0,51$ . Ainsi, dans le cadre de cette étude, la conductivité pourra être utilisée au moins en partie comme proxy d'apport des STEU et de leur influence sur le milieu.

Comme pour les autres paramètres, les événements pluvieux ont un impact important sur la variabilité globale de la conductivité (figure 45 page 119).

Sur chacune de ces deux figures, la conductivité chute brutalement après le début de l'événement pluvieux. Les diminutions sont relativement importantes, de l'ordre de 40 % en 26 heures pour le premier événement et de 50 % en 55 heures pour le second. La différence d'intensité

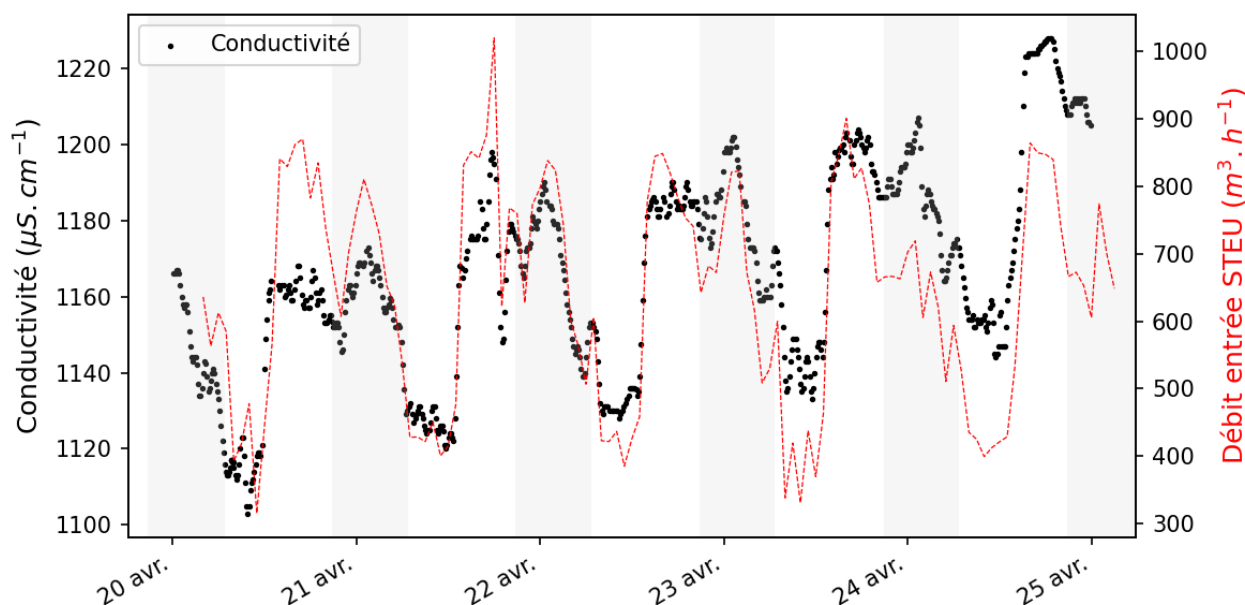


FIGURE 44 – Conductivité mesurée au LM et débit d’entrée de la station d’épuration de VA. Les données de la STEU sont avancées de 4 heures pour compenser le décalage spatial.

et de durée provient sans doute de la nature de la pluie, plus intense et plus répartie dans le temps pour le second évènement. Lorsque les précipitations s’arrêtent, la conductivité repart à la hausse quelques heures plus tard. Après le passage des eaux de pluies, le niveau d’eau de la rivière rediminue progressivement et la part du débit provenant des STEU augmente ainsi que la conductivité. Toujours par ce mécanisme de dilution, l’apport d’eau par le *LdH* (qui est un bassin d’orage avec une conductivité de l’ordre de  $450 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) entraîne une importante baisse de la conductivité. Comparés aux précipitations, les effets du lac sont parfaitement délimités dans le temps, entraînant un impact sous la forme de créneaux, comme visible le 13 avril au matin (figure 29 page 102 A.).

Globalement, la conductivité au sein de la *MR* est principalement contrôlée par la nature des sols et par les apports d’ions provenant des STEU. La dilution de ces eaux par les pluies ou par d’autres apports ponctuels entraîne une diminution de la conductivité mesurée avec un retour à la normale, de l’ordre de quelques jours (selon l’intensité des pluies et du lessivage des sols dans le bassin versant).

## 2.5 CDOM et tryptophane

Afin de suivre l’évolution à haute fréquence de la qualité de la matière organique au sein de la rivière, le déploiement de capteurs spécifiques a été nécessaire. Comme présenté dans la section 3.1 page 67, la sonde multiparamètre est équipée de deux sondes permettant de suivre la fluorescence associée à la MO : le capteur CDOM et le capteur tryptophane. Il s’agit de sondes relativement récentes tant dans leur technologie que dans leur utilisation, permettant un suivi *in situ* des variations de la MON dissoute. La différence des longueurs d’ondes d’excitation

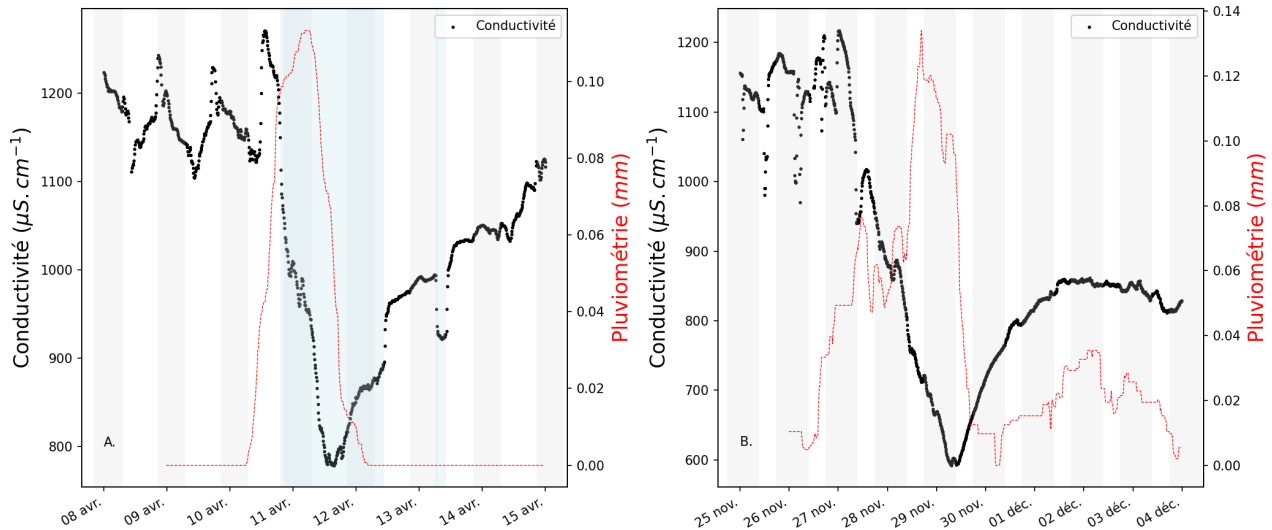


FIGURE 45 – Suivi de la conductivité lors de deux évènements pluvieux. Les courbes rouges présentent la pluviométrie, et les bandes bleues (figure A) représentent les périodes de fonctionnement des pompes du *LdH*.

et d'émission entre ces deux sondes permet alors de suivre deux classes de MON différentes, comme décrit section 1.2 page 27. L'ensemble des données relatives à la CDOM est représenté figure 46 page suivante.

Lors de la première période du suivi, les valeurs sont relativement stables au cours du temps, avec cependant de fortes augmentations lors des périodes pluvieuses. L'absence de nette tendance dans la variabilité de la CDOM sur cette période sous-entend que ses sources et leurs intensités sont relativement constantes au cours du temps (KHAMIS, BRADLEY et HANNAH 2020c). D'autres études présentent des observations contraires avec des tendances marquées sur la CDOM à l'échelle saisonnière, mais généralement liées à un contexte hydrologique particulier (fonte de glacier par exemple) (MIHALEVICH, HORSBURGH et MELCHER 2017). Pour les évènements pluvieux, les raisons de ces augmentations peuvent être, à l'instar de la turbidité, multiples. Le lessivage des sols peut entraîner des apports importants de MO au sein du milieu, de même que la remise en suspension du sédiment qui est également riche en MO (CHEN 2015). L'impact de la nature des sols du bassin versant en amont du site d'étude pourrait alors en grande partie conditionner la composition et la qualité de la MO (WAGNER et al. 2015). Lors du démarrage de la seconde campagne, les valeurs absolues de CDOM ainsi que leurs variations journalières sont plus importantes. Cette période est caractérisée par un débit et une hauteur d'eau de la rivière au plus bas à la suite d'une période sèche prolongée sur le mois de septembre. Il est possible que les augmentations observées en CDOM résultent alors simplement d'un phénomène de concentration, si les sources de MO sont équivalentes à celles observées lors de la première campagne. Il est à noter que cette période est, avant l'évènement pluvieux, également marquée par une forte conductivité qui comme vu précédemment dépend majoritairement des apports des eaux de STEU plus ou moins dilués dans la rivière.

La figure 47 page 121 présente les données obtenues à l'aide du capteur tryptophane. Sur la



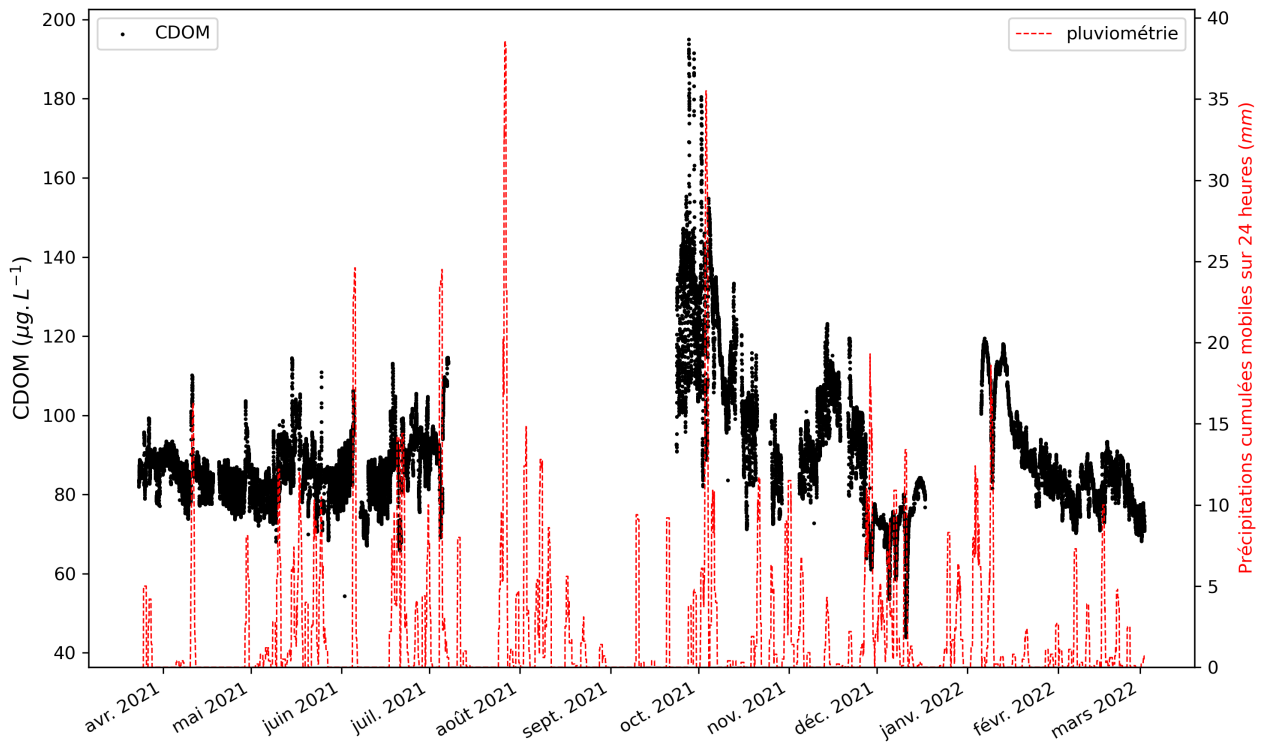


FIGURE 46 – Données de la sonde CDOM.

première campagne, le tryptophane présente comme la CDOM une relative stabilité au cours du temps, même si une légère diminution de mars à juillet peut être observée. Les impacts des événements pluvieux sont également nettement identifiables lors de la première campagne avec des augmentations de l'ordre de 100 fois la ligne de base sur de faibles durées, en adéquation avec les pics de turbidité. Il est cependant à noter que les pics de turbidité lors de la seconde campagne n'entraînent pas d'augmentation du tryptophane. De la même manière que pour la CDOM, une augmentation du signal tryptophane est observée au début de la seconde campagne sur la période septembre – octobre 2021. Des diminutions notables du signal ont également pu être observée tout au long du suivi. Il est question dans une étude de SORENSEN et al. (2018) qui observe un phénomène similaire, d'une possible accumulation de métaux et notamment du fer sur la fenêtre du capteur. Bien qu'il s'agisse de deux sondes différentes, cette accumulation serait rendue possible par la fenêtre du capteur par le biais des groupements silanol (Si-O-H), où la perte de proton entrainerait une charge négative permettant de piéger des cations. Pour ces raisons, la sonde est régulièrement nettoyée à l'acide (acide nitrique, 10 %) pour redissoudre ces accumulations éventuelles. Il apparait alors, de manière non-systématique, une ré-augmentation du signal de tryptophane.

Malgré la relative stabilité du signal de la CDOM sur la durée du suivi, il présente de nettes variations journalières par temps sec comme le montre la figure 48 page 122 entre le 20 et 27 avril, observation généralisable à l'ensemble du suivi.

Il apparait tout au long du suivi un minimum de signal pour la CDOM aux alentours de 10-12 h du matin, avec un maximum aux alentours de minuit. Comme observé figure 37 page 110, les

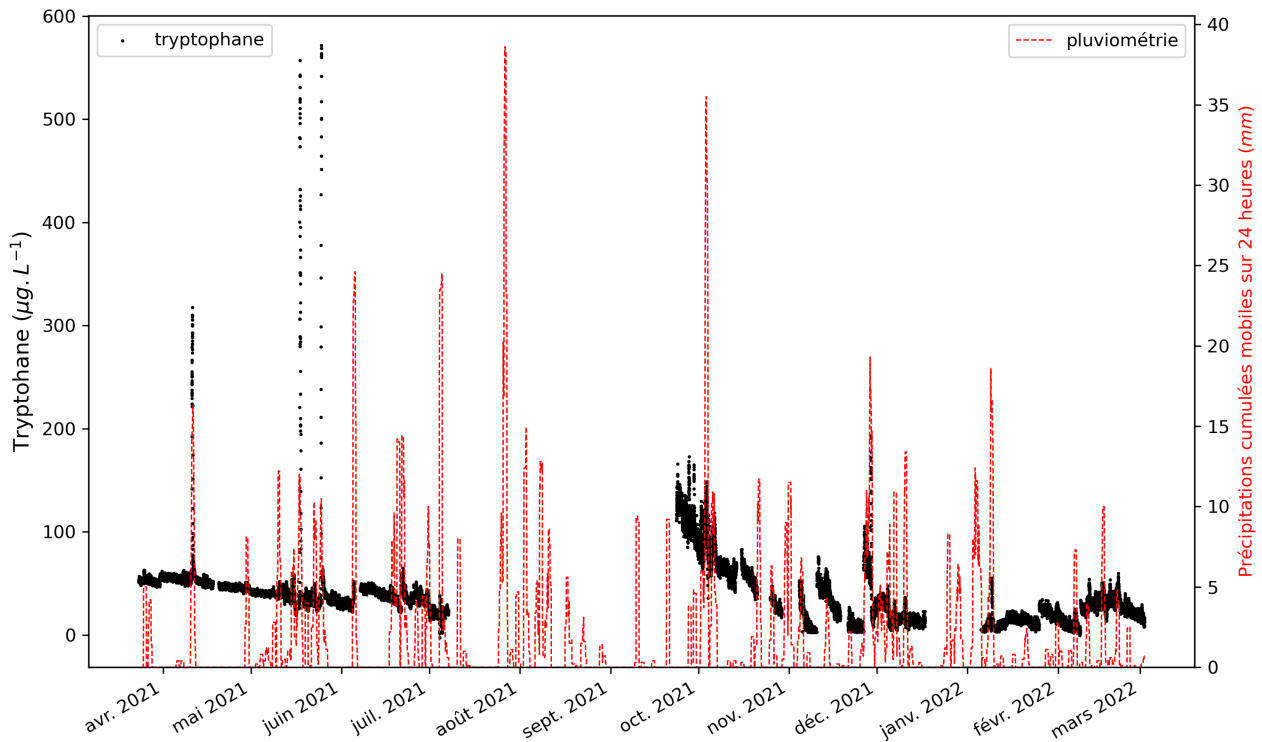


FIGURE 47 – Données de la sonde tryptophane.

variations journalières de CDOM sont proches de celles de la conductivité. Ce qui signifie que la STEU de VA est l'une des sources importantes de CDOM au sein de la rivière, comme identifié dans le cadre d'étude sur des rivières fortement anthropisées (CARSTEA, POPA et al. 2020). Ce signal s'ajoute aux 6 autres STEU amont rendant les teneurs en CDOM importantes pour la MR. Les variations journalières de ce paramètre ont été décrites dans de nombreuses études ces dernières années (MIHALEVICH, HORSBURGH et MELCHER 2017 ; SARACENO, PELLERIN et al. 2009 ; SPENCER et al. 2007). Un des résultats communs mis en évidence est l'observation d'une diminution de la CDOM lors du pic de luminosité en journée. Plusieurs hypothèses peuvent être énoncées pour expliquer ces observations.

La première est d'attribuée ces diminutions à un phénomène de photoblanchiment des fluorophores, *i.e.* la perte de la capacité des molécules à fluorescer lors des périodes de fortes illuminations. SPENCER et al. (2007) décrit alors ce phénomène en observant également une augmentation de l'absorbance à 350 nm sur les périodes où la CDOM diminue. Il est à noter figure 48 page suivante que les augmentations de conductivité l'après-midi ont moins d'impact sur les concentrations en CDOM que celles observées la nuit, pouvant indiquer la présence d'un impact de la lumière sur la réponse de fluorescence. Par ailleurs, il a été possible lors de ces travaux d'effectuer des mesures directement sur la sortie de la STEU de VA, du 11 au 19 mars 2022, à l'aide de la sonde multiparamètre. Ce phénomène apparaît alors également sur la CDOM malgré une conductivité constante. Cette évolution semble alors belle et bien liée à la hausse des températures et donc à l'augmentation de l'intensité lumineuse. Ce phénomène est présenté figure 49 page 123 pour le 13 mars, mais est également observé sur les autres journées de suivi.

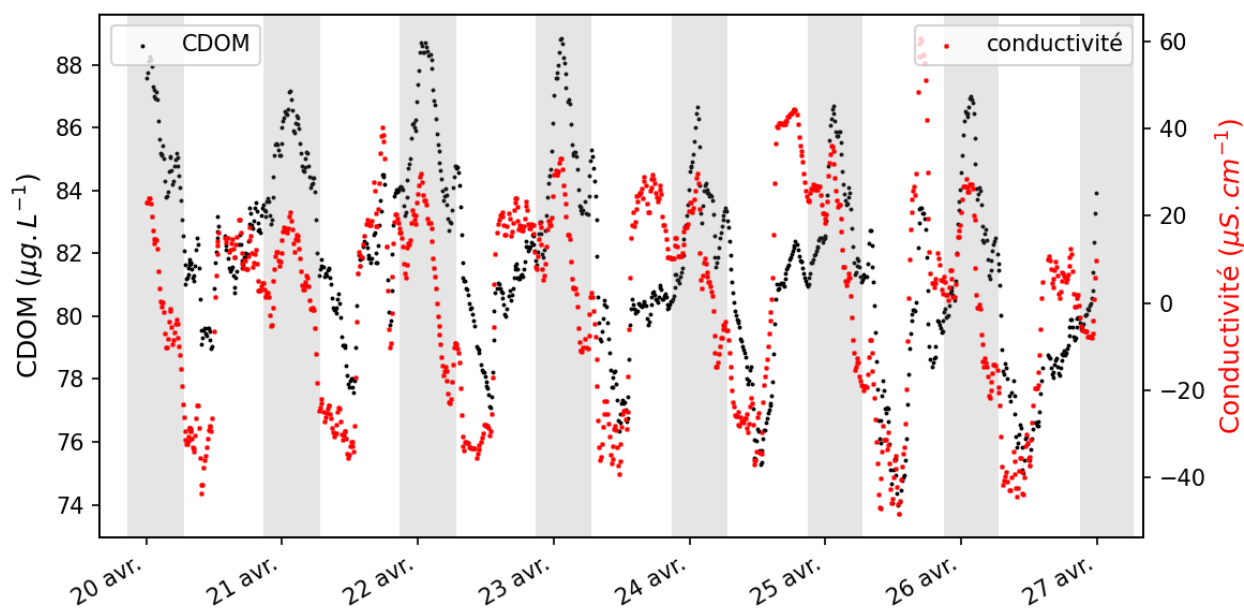


FIGURE 48 – Variations journalières de la CDOM (en noir). Les données en rouge représentent les variations de la conductivité sur cette même période.

Une seconde hypothèse relevée lors des différentes études sur les variations journalières de la CDOM est celle de l'activité microbienne, de manière générale plus intense la nuit, et qui est source de MOD autochtone au sein de la rivière, notamment par le biais du broyage du zooplancton, où plusieurs études ont pu montrer leur contribution au relargage de MO fluorescente (URBAN-RICH, MCCARTY et SHAILER 2004). Lors de son étude, SPENCER et al. (2007) identifie les augmentations de CDOM en début de nuit comme signe de cette activité biologique. Dans le cadre de cette étude, ce phénomène n'est cependant pas identifiable directement, car probablement masqué par les augmentations de débits de la STEU en début de nuit. Il reste cependant intéressant de garder en tête ces phénomènes pour les analyses réalisées sur les échantillons dans le cadre du chapitre 5.

Les variations journalières du tryptophane sont quant à elles bien moins définies (figure 50 page 124), avec un « bruit de fond » important, et des variations observées proches de la limite de détection du capteur (*cf* : section 3.1 page 67). En lissant le signal à l'aide d'une moyenne mobile sur 6 heures, il est possible d'observer des tendances proches de celles de la CDOM, avec un minimum situé aux alentours de 10/11 h et des maxima nocturnes. En observant les variations journalières moyennes lors des temps secs, il apparaît des tendances comparables entre des deux signaux de fluorescence, principalement en période estivale. Une influence de la STEU n'est donc pas à exclure sur les cycles journaliers, même s'il est difficile de conclure de manière stricte à partir de ces données. La littérature est par ailleurs divisée sur les variations journalières du tryptophane, comme le synthétise CARSTEA, POPA et al. (2020).

Les épisodes pluvieux entraînent généralement une augmentation sur les signaux de la CDOM et du tryptophane. La figure 51 page 125 présente deux événements pluvieux caractérisés par une forte augmentation de turbidité.

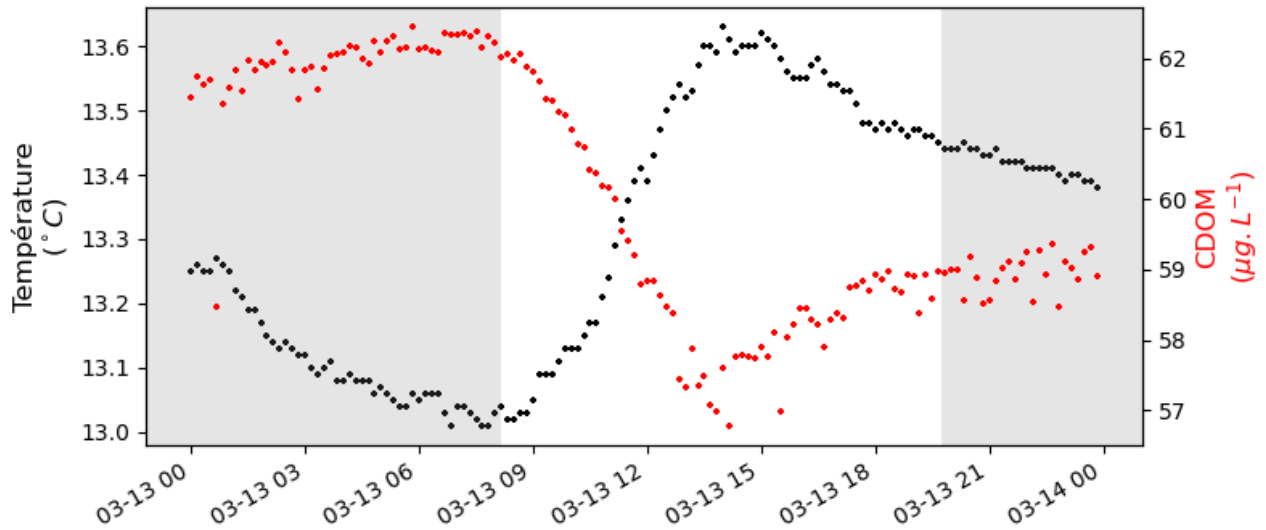


FIGURE 49 – Évolution de la température et de la CDOM pour le 13 mars 2022 mesurée sur le rejet de la STEU de VA à l'aide de la sonde *Manta+35*.

Sur la figure 51 page 125 A, le signal de tryptophane augmente fortement avec la turbidité, de manière extrême et brutale. Ce phénomène laisse sous-entendre que les eaux transportées lors de cet évènement sont en partie composées de MO fluorescente dans les longueurs d'onde du tryptophane, soit une signature plus protéinique. Cependant, le maximum de tryptophane est atteint légèrement après le maximum de turbidité. Pour la CDOM, une forte augmentation est constatée avant l'arrivée du front particulaire, représentatif de l'effet piston de la STEU, avant de rejoindre la tendance du tryptophane et de la turbidité. L'effet piston ne semble pas impacter le tryptophane sur cet évènement. Une hypothèse serait que la CDOM permet de tracer les eaux même correctement traitées de la STEU, d'où son augmentation lors des effets pistons des eaux de la station. Le tryptophane serait alors plus représentatif d'éventuels dysfonctionnements de la STEU, de déversements de certains réseaux, en plus d'être particulièrement présent sur certains évènements turbides. Sur la figure 51 page 125 B, les évolutions des paramètres sont différentes. Comme évoqué précédemment, malgré des volumes de précipitations comparables, ces deux évènements présentent un impact sur la turbidité nettement différent, supposant des flux particuliers différents en termes de nature et de sources. Sur ce second évènement, le signal de turbidité semble être composé de plusieurs augmentations successives. Cette différence de composition se remarque particulièrement sur le signal en tryptophane, où une forte augmentation est constatée uniquement sur une partie du massif de turbidité. Il est à supposer alors que seul une partie de ce flux particulaire est composé de MO fluorescente, et donc que la nature des particules sur cet évènement n'est pas constante, ou du moins que leurs origines et leurs impacts sur la qualité de l'eau diffèrent au cours du temps, révélant la nature non-uniforme de cet évènement. La CDOM présente également un comportement différent du premier évènement, avec une diminution du signal lors de l'arrivée particulaire. L'effet piston de la STEU est alors difficilement observable, et le flux particulaire ne semble pas transporté

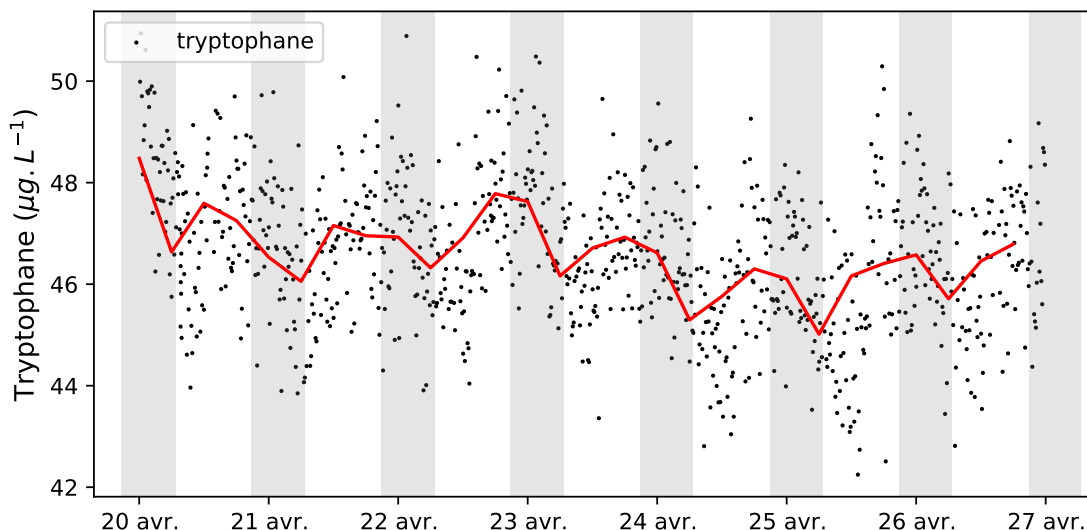


FIGURE 50 – Variations journalières du tryptophane. La courbe rouge représente la moyenne mobile sur 6 heures.

de matière organique fluorescente dans le domaine des humiques, et ce même lors de l'augmentation constatée en tryptophane. La diminution observée sur la CDOM lors de cet évènement serait alors uniquement liée à un phénomène de dilution de la MO provenant de la STEU, de manière analogue à la conductivité.

L'analyse des différents paramètres mesurés par la sonde à haute fréquence permet ainsi de mieux comprendre le fonctionnement de la *MR* et il est alors possible d'identifier différents processus impactant le milieu. Chaque paramètre apporte des informations, parfois redondantes, parfois complémentaires sur les différents évènements. De manière individuelle, ils permettent de donner une première image du comportement de la rivière sur les différentes périodes. En combinant les informations tirées de plusieurs paramètres et en comparant leurs évolutions respectives, il est possible d'aller plus loin dans l'analyse et de comprendre au mieux le fonctionnement du milieu. Cette analyse fait l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

### 3 Analyse globale multiparamétrique

Comme vu précédemment avec l'analyse des différents paramètres suivis en haute fréquence, la variabilité de la qualité des eaux de la *MR* est conditionnée par de nombreux phénomènes autant naturels qu'anthropiques, autochtones qu'allochtones, avec des évolutions temporelles très variables. La diversité de ces processus rend difficile toute analyse macroscopique dans le but de modéliser finement un milieu aussi complexe et dynamique. Cependant, l'approche multiparamétrique est nécessaire pour mieux comprendre les processus en présence.

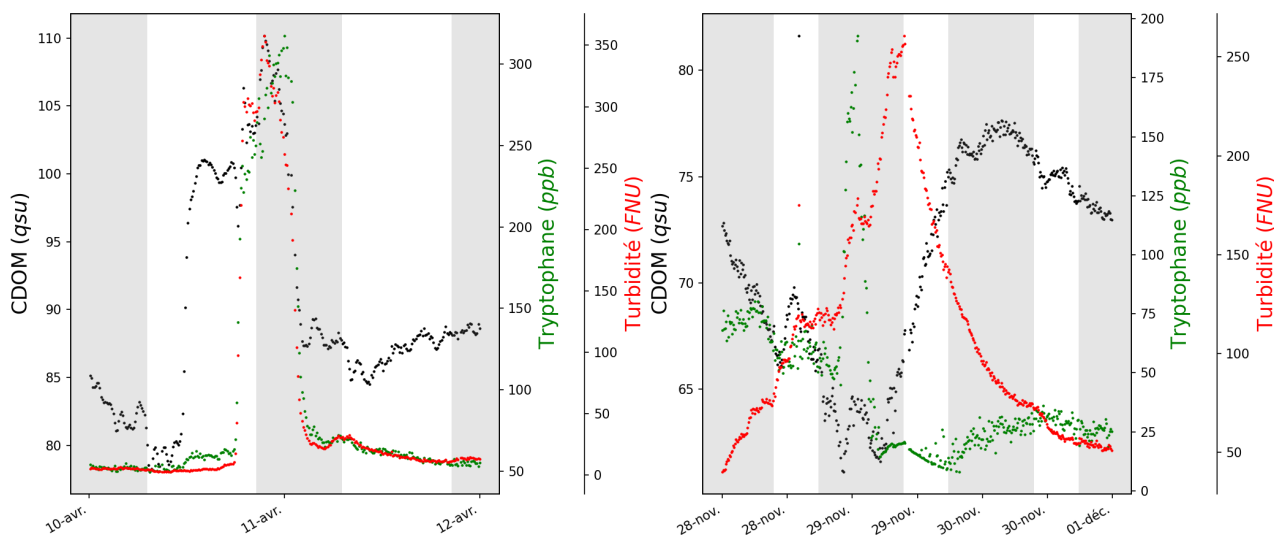


FIGURE 51 – Evolution de la CDOM et du tryptophane sur deux évènements pluvieux avec une forte augmentation de turbidité.

TABLEAU 6 – Variance expliquée par les différentes composantes principales.

Cps	Variance (%)	Variance cumulée (%)
CP1	41,19	41,19
CP2	23,06	64,25
CP3	16,64	80,89
CP4	9,23	90,12
CP5	4,43	94,55
CP6	3,17	97,72
CP7	2,28	100,00

### 3.1 Analyse en Composante Principale (ACP)

Il est par exemple possible de mettre en évidence les phénomènes majoritaires conditionnant de manière globale la qualité de la *MR*, avec l'utilisation d'ACP sur l'ensemble des données (tableau 6). Cet outil est utilisé de manière classique dans de nombreux domaines car il permet de définir de nouveaux axes nommés "composante principale" (CP) à partir des données initiales et de leurs paramètres corrélés. Ainsi, il est possible de réduire statistiquement les dimensions d'un problème spécifique, en synthétisant la variabilité d'un jeu de données en un minimum de nouveaux paramètres.

Tout d'abord, il est intéressant de noter que 90 % de la variabilité du jeu de données peut être expliquée avec les 4 premières CP. Les 3 dernières présentent moins de 10 % de la variabilité avec un maximum de 4,43 % pour la CP5.

A l'aide de cet outil, il est possible de venir confirmer les observations précédentes sur les différents paramètres. La première composante de l'ACP représente 41 % de la variabilité et est principalement construite autour de trois paramètres que sont la température, le pH et

l'oxygène dissous, avec une anti-corrélation entre la température et les deux autres paramètres (figure 52). Cet axe 1 représente donc l'effet de la température sur la dissolution de l'oxygène mais rend compte également des phénomènes journaliers et saisonniers de la photosynthèse et de la respiration. Ainsi, à l'échelle annuelle, ce processus joue un rôle prépondérant sur la dynamique du cours d'eau.

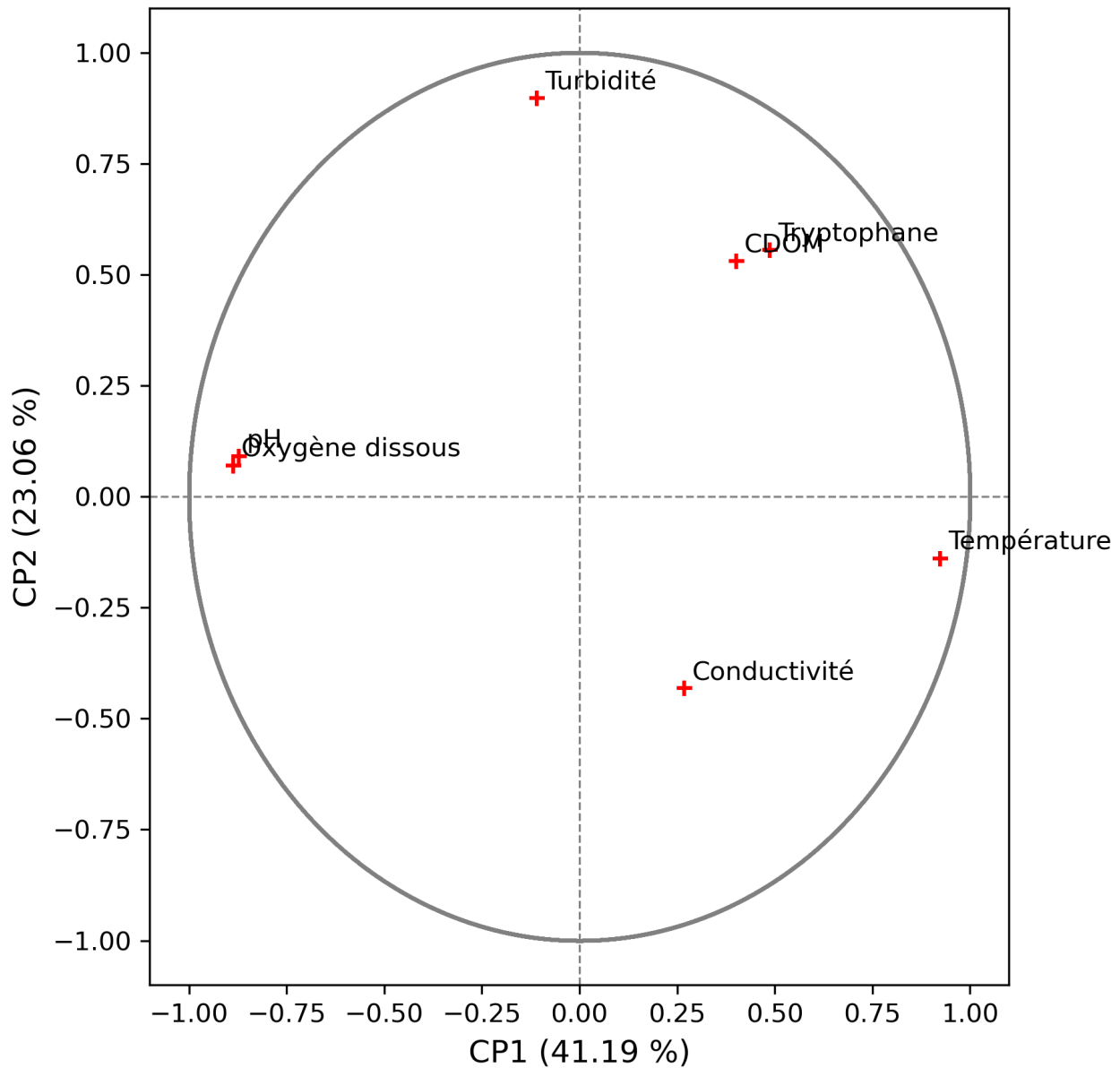


FIGURE 52 – Répartition des paramètres initiaux sur les deux premières composantes principales des données HF.

La seconde CP représente 23% de la variabilité globale. Elle se construit autour de la turbidité, de la CDOM, du tryptophane et de la conductivité. Elle semble représentée l'impact des pluies et du lessivage des sols. En effet, comme vu précédemment, ces événements sont caractérisés pour la plupart par des augmentations de la turbidité synchronisées avec des apports de matière organique observables avec les sondes de fluorescence. De plus, les dilutions entraînées par les apports d'eaux de pluie diminuent la conductivité mesurée dans la rivière,

ces dernières étant moins chargées en ions que les eaux de nappe. Le fait de retrouver les événements pluvieux pour 23 % de la variabilité souligne leur importance malgré qu'ils s'agissent de phénomènes sporadiques. Ce résultat confirme à nouveau que la *MR* est en grande partie alimentée par le lessivage des sols et les pluies ont une incidence de toute première importance sur le fonctionnement du système hydraulique.

La troisième CP semble être principalement représentée par les impacts des rejets des STEU dans la *MR*, et principalement ceux de la STEU de *VA*. Avec 16 % de la variabilité du jeu de données, elle présente une forte corrélation entre la conductivité et les traceurs organiques que sont le tryptophane et la CDOM (figure 53 page suivante). Une corrélation plus faible est également à noter avec l'oxygène dissous, dont les valeurs en sortie de STEU sont physiquement contrôlées (ré-oxygénation par cascade avant rejet dans la *MR*). Ce phénomène montre par ailleurs un plus fort impact sur la période hivernale que sur la période estivale, probablement induit par l'absence de phénomènes complémentaires durant cette période (activité biologique fortement réduite).



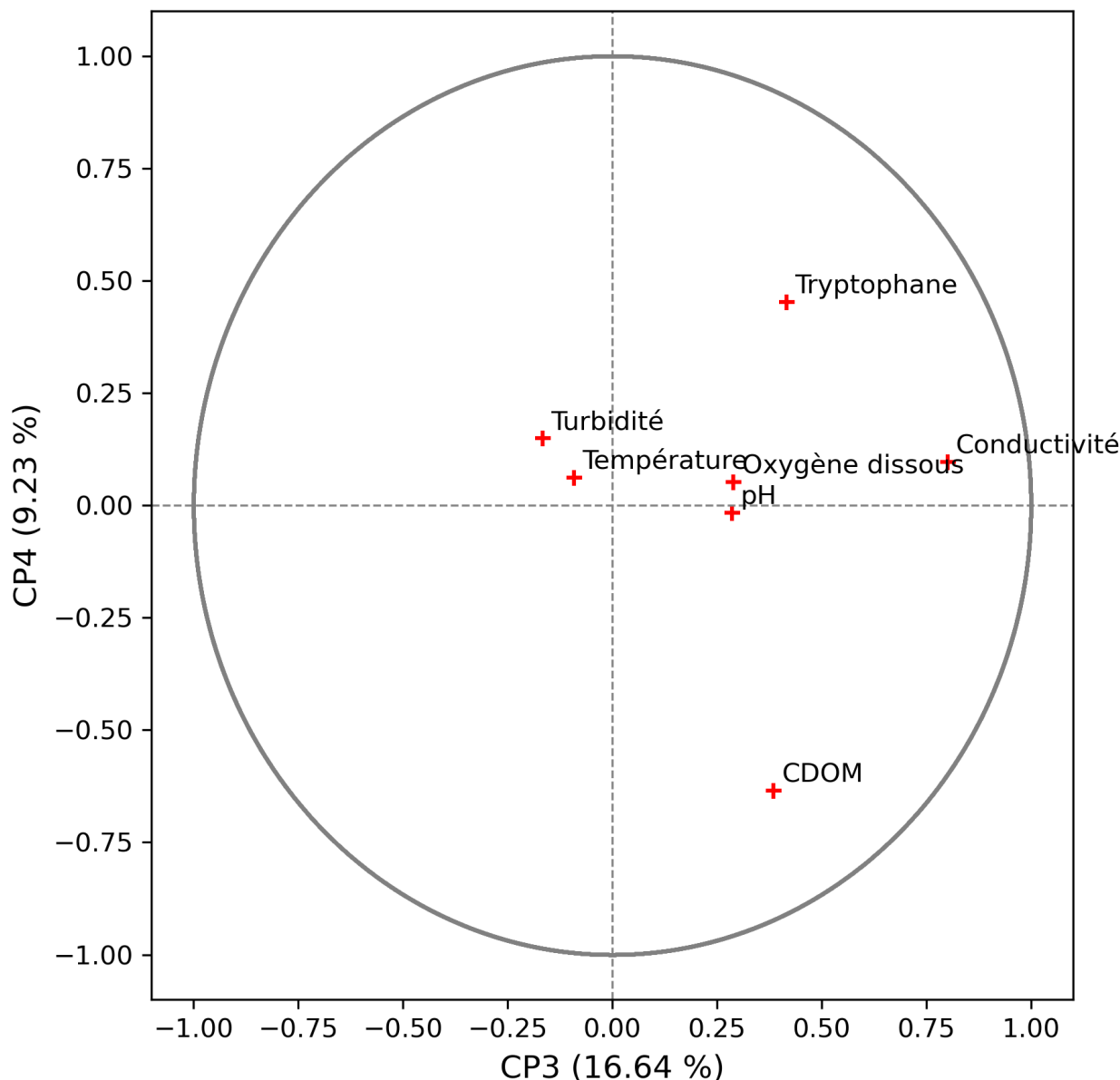


FIGURE 53 – Répartition des paramètres initiaux sur les composantes principales 3 et 4 des données HF.

Enfin la quatrième composante principale qui représente 9,23 % de la variabilité, se construit principalement sur une anti-corrélation entre le tryptophane et la CDOM. Cette dernière est plus complexe à appréhender, n'étant à priori non reliée aux processus étudiés jusqu'à présent. Il semble qu'il s'agisse de la différence de comportement entre la CDOM et le tryptophane et notamment sur certains évènements pluvieux. Il pourrait alors s'agir de lessivage entraînant des apports différents de MOD. Ces différences d'effets sont particulièrement visibles sur la figure 51 page 125, où les sondes de fluorescence réagissent différemment au même évènement.

Ainsi, l'approche globale par le biais d'une ACP permet de venir confirmer l'importance de certains des processus identifiés précédemment qui sont : les processus biologiques de photosynthèse/respiration, fonction de la température et contrôlant le pH et les valeur de dioxygène dissous, les apports de matières en suspension et les dilutions induits par les pluies et les rejets

des STEU. Elle permet également de mettre en lumière que le comportement de la MOD est loin d'être homogène au sein du milieu, avec notamment des évolutions différentes entre la CDOM et le tryptophane représentant plus de 10 % de la variabilité du jeu de donnée. Il reste important de rappeler qu'il s'agit des phénomènes les plus impactants sur l'entièreté du suivi. En effet, sur des échelles de temps plus ciblées, les processus dictant la qualité de l'eau au sein du milieu peuvent être différents.

En premier lieu, il est choisi de s'intéresser à l'ensemble des périodes non impactées par les précipitations, constituant ainsi le fonctionnement « standard » du milieu. La semaine du 20 au 26 avril en est un bon exemple, déjà évoqué précédemment. Sur cette période, la construction des différentes composantes principales change alors radicalement, pour mettre en lumière les processus les plus impactants sur cette échelle de temps. Ainsi, la CP1 pour cette période, pour 50,8 % de la variance expliquée, se construit également autour du triptyque température, pH et dioxygène, mais cette fois-ci avec une corrélation entre ces trois paramètres (figure 54 page suivante). La prédominance de la photosynthèse sur cette période spécifique prend alors le pas sur les considérations physiques de dissolution de O<sub>2</sub>. De plus, la turbidité apparaît alors être fortement impactante sur cette composante, en anticorrélation avec les autres paramètres. Il y a bien ici, sur une période de plus courte durée, une modification de l'importance des phénomènes impactant la qualité de l'eau dans le milieu. Un second exemple pourrait également se situer plus tard dans l'année là où l'activité biologique s'est ralentie, par exemple du 16 au 22 octobre 2021. Ici, la CP1 (57,2 % de variabilité) se rapproche de celle obtenue pour l'ensemble des données (figure 54 page suivante). L'opposition température et oxygène / pH réapparaît alors, la photosynthèse n'étant plus le processus majoritaire. La conductivité apparaît également importante sur cette période et corrélée avec la température. L'influence de la STEU semble alors plus forte sur la semaine d'octobre, comme identifié précédemment (figure 29 page 102).

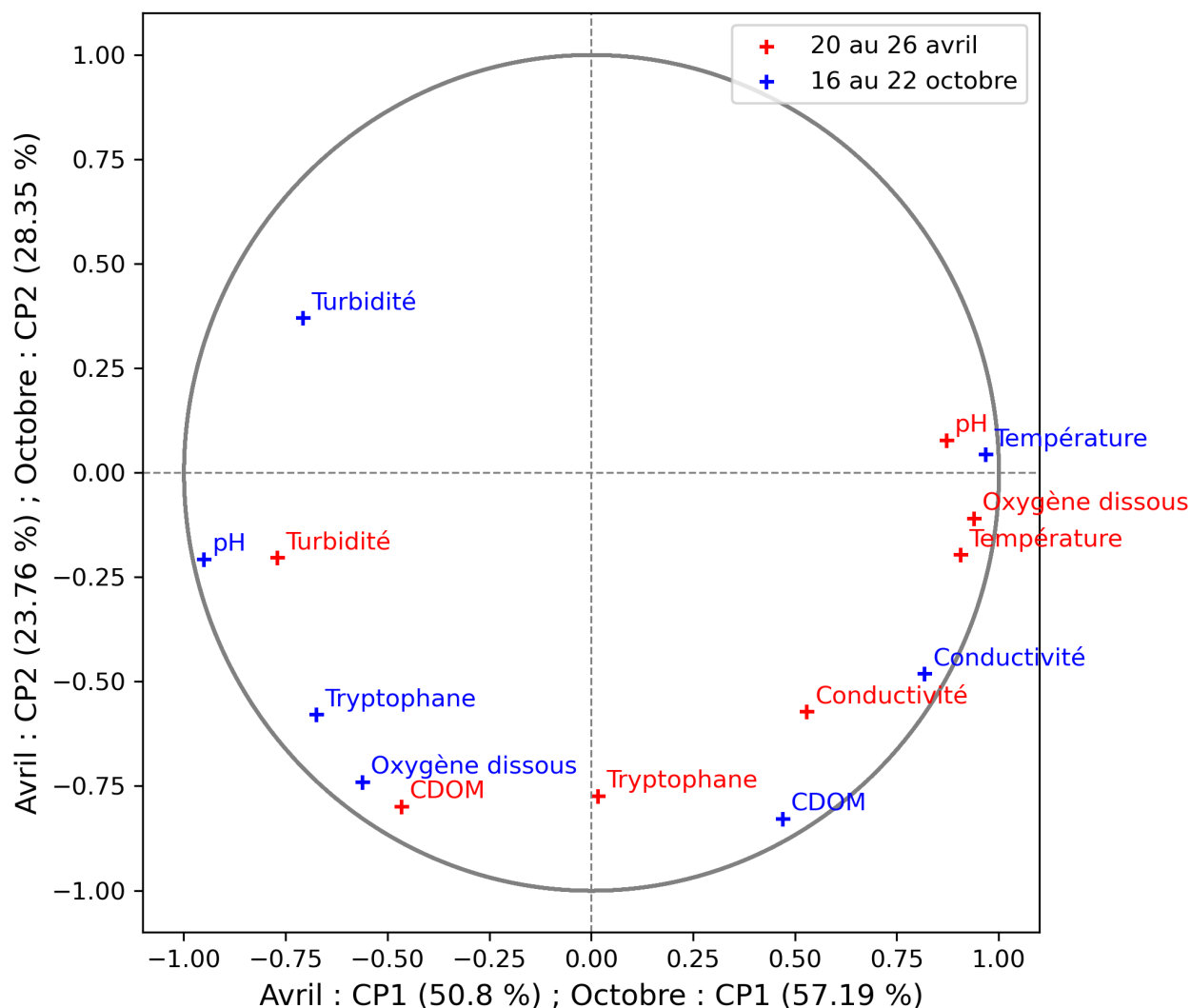


FIGURE 54 – Comparaison des deux premières composantes principales sur 2 temps secs différents : en rouge la période du 20 au 26 avril et en bleu du 16 au 22 octobre.

Malgré ces différences sur la CP1 démontrant un changement dans le processus principal conditionnant le fonctionnement de la rivière, il existe des similitudes entre ces deux périodes. Comme identifié avec la CP3 du jeu de données global, les apports d'eau de la STEU sont clairement visibles et, lors de ces périodes sans précipitations, bien plus significatifs. Ils apparaissent alors en observant les CP2.

Ainsi, il apparaît clairement que la qualité des eaux de la *MR*, comme de nombreux systèmes aquatiques, dépend de processus différents ancrés dans une temporalité spécifique. Lors de l'étude de la variabilité d'un milieu, la prise en compte de ces états est alors nécessaire pour appréhender l'impact des différentes perturbations s'y déroulant.

De plus, les variations saisonnières sont également liées à des changements sur l'ensemble du bassin versant, modifiant la nature des apports des lessivages des différents sols et leurs effets sur la rivière. Il apparaît alors logique que les différents événements pluvieux entraînent des modifications différentes en fonction de la période impactée. Là encore, les ACP permettent de mieux comprendre les différents processus présents lors de ces événements. La figure 55 présente

les ACP obtenues sur deux évènements pluvieux.

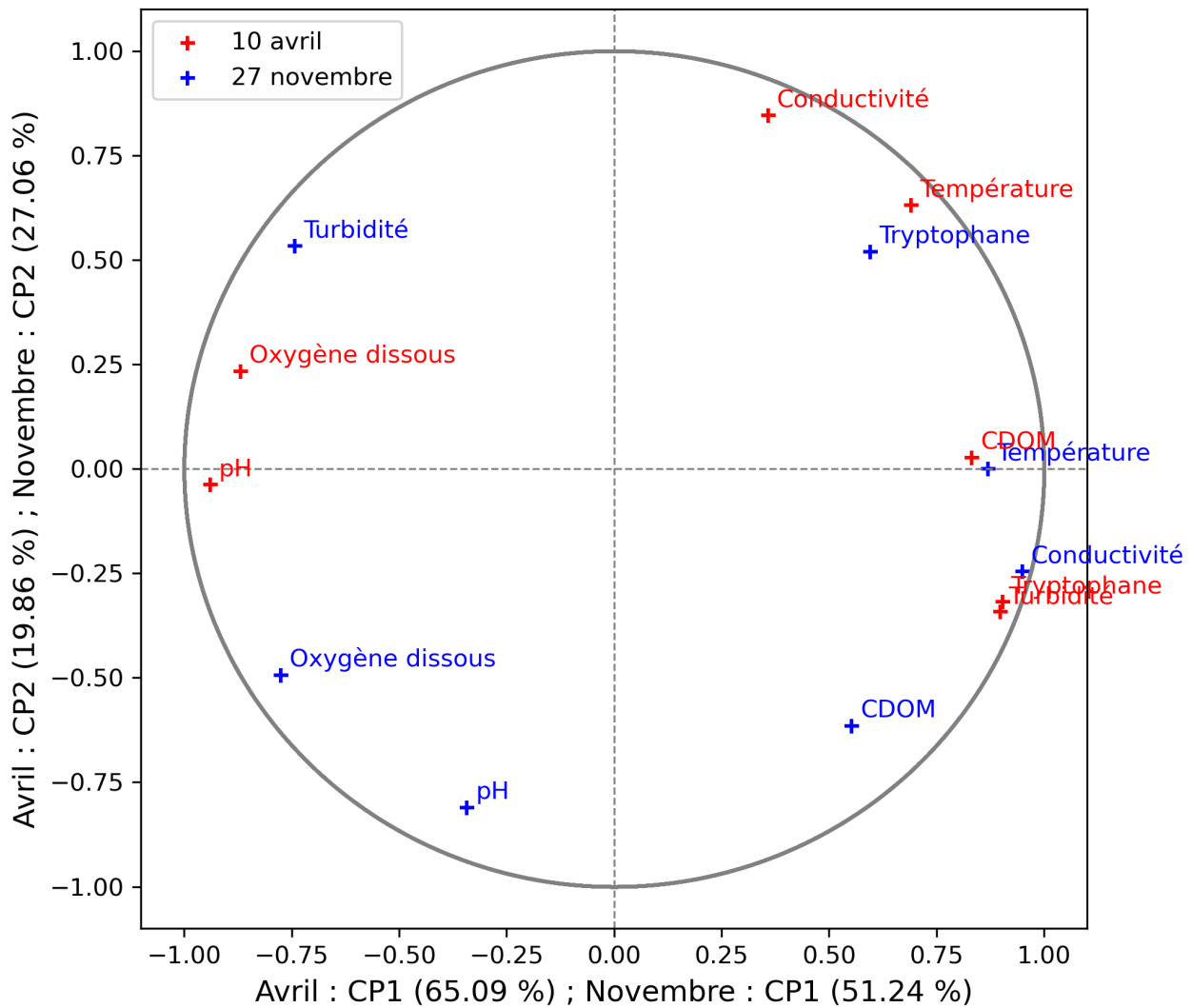


FIGURE 55 – Comparaison des deux premières composantes principales sur 2 évènements pluvieux du 10 avril 2021 en rouge et du 27 novembre 2021 en bleu.

Pour l'évènement du 10 avril, la CP1 (65,1 %) est construite autour du fort pic de turbidité, avec une corrélation avec les signaux de fluorescence. Ces forts apports de matières entraînent une diminution de l'oxygène dissous et du pH. Ce phénomène est associé à la fois au lessivage des sols mais également à la remise en suspension de sédiment, apportant de la MO au sein du milieu. Comme évoqué précédemment, ces apports entraînent de fortes consommations d'oxygène dues de la dégradation de la MOD. Pour le second évènement, le massif de turbidité est aussi important mais plus lissé dans le temps. La première composante principale (51,2 %) est cette fois-ci principalement axée sur la conductivité, corrélée avec les réponses de fluorescence et la température, en opposition avec la turbidité qui est quant à elle corrélée au dioxygène. Il s'agit ici probablement de l'impact de la dilution induit par les apports d'eau de pluie, d'où la baisse de la conductivité et de la MOD. En opposition à cette dilution, l'augmentation de la turbidité est là encore reliée au lessivage, à la remise en suspension de sédiment et à l'érosion des berges. Contrairement à l'évènement d'avril, une augmentation des teneurs en dioxygène

dissous au sein du milieu est observée. Plusieurs hypothèses peuvent être posées sur les différences observées entre ces deux précipitations. En novembre, l'augmentation de turbidité n'est pas reliée aussi fortement aux apports de MO (à l'exception de certaines périodes spécifiques, voir figure 51 page 125). Ceci peut provenir d'une remise en suspension de sédiments plus modérée et/ou d'un export moindre de MO lors du lessivage du bassin versant, en terme de concentration.

La seconde CP présente elle aussi des différences majeures entre les deux évènements. Pour le premier évènement, la seconde CP (19,9 %) est construite sur la diminution de la conductivité due à la dilution par les apports d'eau de pluies, corrélée avec une baisse de la température de ces eaux, les eaux de pluies étant plus froides. Pour le second, la CP2 (27,1 %) est construite autour d'une corrélation entre le pH, la CDOM et le dioxygène en opposition avec la turbidité et le tryptophane. Comme évoqué sur l'analyse de la CP1, une période spécifique de cet évènement présente une augmentation du tryptophane lors du massif de turbidité. La corrélation entre le pH et la CDOM / dioxygène reste plus compliquée à appréhender, notamment parce que les variations de pH sont faibles sur cette période par rapport aux capacités du capteurs (0,1 upH). Il est cependant à noter qu'après le pic de turbidité passé, une augmentation de ces trois paramètres est observée. Elle correspond à la diminution du niveau d'eau à la suite de cette précipitation.

Ainsi, pour le premier évènements, l'ACP permet de séparer deux conséquences des précipitations. En CP1, le lessivage des sols et la remise en suspension de sédiments, transportant de la matière au sein du système et notamment de la MO, tout en entraînant une forte et brève période d'anoxie. La seconde CP quant à elle présente la dilution du milieu par les eaux de pluies, réduisant la conductivité et la température des eaux.

Pour la pluie du 28 novembre, l'analyse de la CP1 présente à la fois l'augmentation de la turbidité et le phénomène de dilution du milieu. A la différence de celle d'avril, le comportement de la MO est inversé, avec une dilution de manière globale et un fort apport de tryptophane de manière très localisé. Cette différence de comportement provient probablement de la constitution des sols lors du lessivage, avec un couvert végétal moins dense fin novembre comparée à celle début avril, et/ou à une différence sur la remise en suspension de sédiments.

Sur ces deux périodes distinctes, les effets des pluies sont donc bien différents. La dilution du milieu reste évidemment systématique, mais l'apport de matière dans la rivière est de nature très différente. Les conséquences écologiques de ces évènements sont alors bien plus marquées sur les périodes estivales, avec des phases avérées d'anoxies.

Un autre point intéressant est la comparaison de pluies fortement rapprochées dans le temps et d'intensités comparable. Cela permet alors de négliger les différences saisonnières et de comparer ainsi des pluies consécutives. Il est possible de réaliser cette comparaison sur la période du 4 au 12 décembre 2021 (figure 56 page suivante).

Pour ces trois évènements la première CP représente une grande partie de la variabilité du milieu avec 54,1 %, 61,8 % et 64,2 % par ordre chronologique. Comme ces trois précipitations

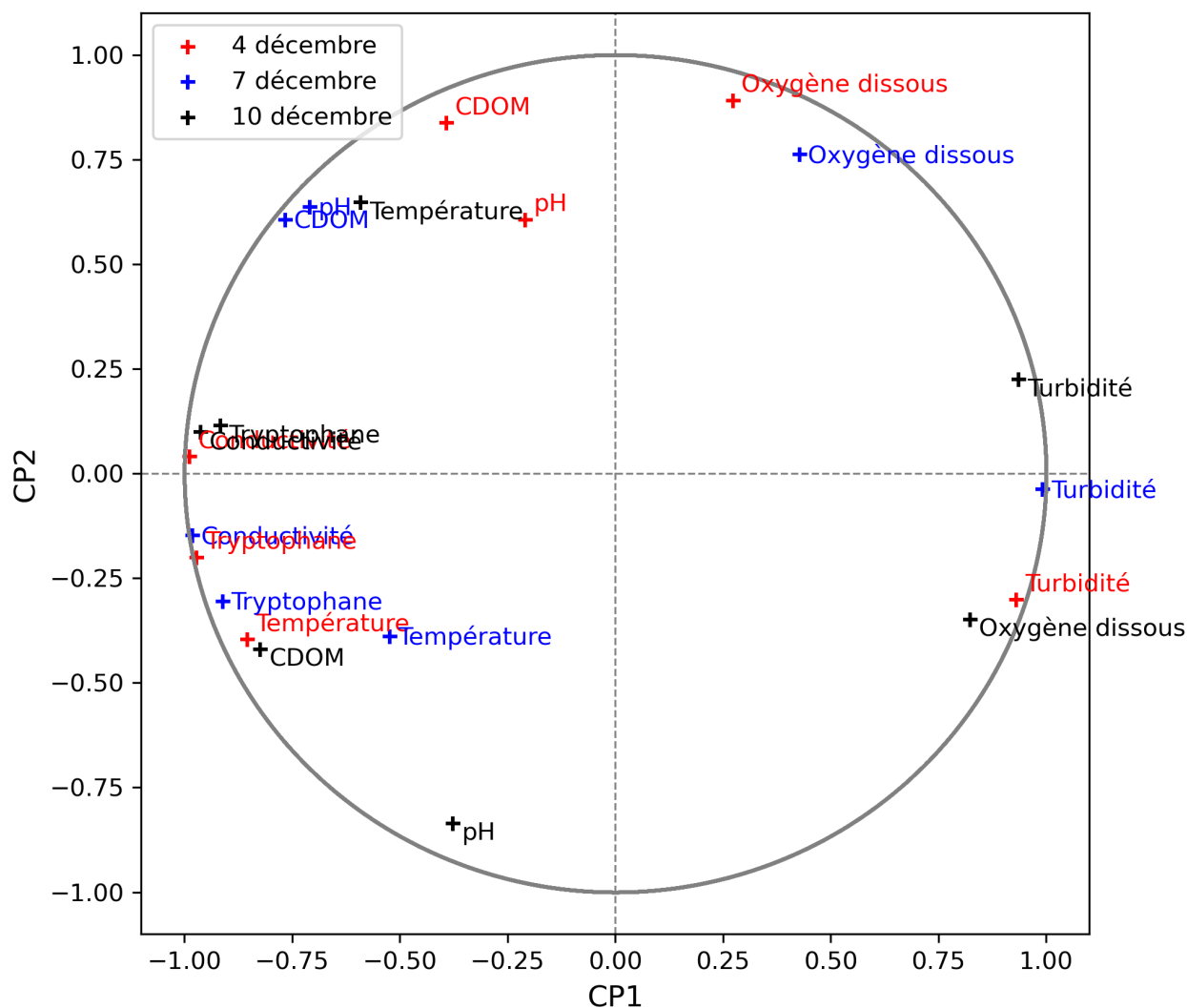


FIGURE 56 – Comparaison des deux premières composantes principales sur 3 évènements pluviens consécutifs de décembre 2021.

sont proches dans le temps, leurs impacts sur les systèmes sont très proches et leurs ACP sont largement semblables. La CP1 s’articule ainsi autour de l’anti-corrélation entre la turbidité et la conductivité, regroupant le lessivage des sols et la dilution du milieu. La conductivité est corrélée avec les réponses de fluorescence, indiquant que ces trois évènements entraînent systématiquement une dilution de la MOD présente.

Pour la CP2, les variances expliquées sont de 30,7 %, 23,1 % et 21,0 %. Là encore, de fortes similitudes sont présentes entre les évènements. Les observations sont les mêmes que celles effectuées sur la CP2 de la pluie du 28 novembre.

Ainsi, ces trois précipitations successives modifient de manière comparable le milieu, avec un massif de turbidité anti-corrélé avec la dilution, et une absence d’apport de MOD par dilution. L’impact de ces apports sur l’écosystème est alors bien moindre que ceux relevés sur la période estivale, avec notamment une période anoxique.

Sur l’année de suivi, 8 augmentations de turbidité liées aux pluies ont pu être observées

dans leur totalité, c'est-à-dire sans disfonctionnement du système de pompage. Chacun de ces évènements possède une signature propre, que cela soit en termes d'intensité de signal qu'en termes de durée. Ces différents évènements sont comparés figure 57.

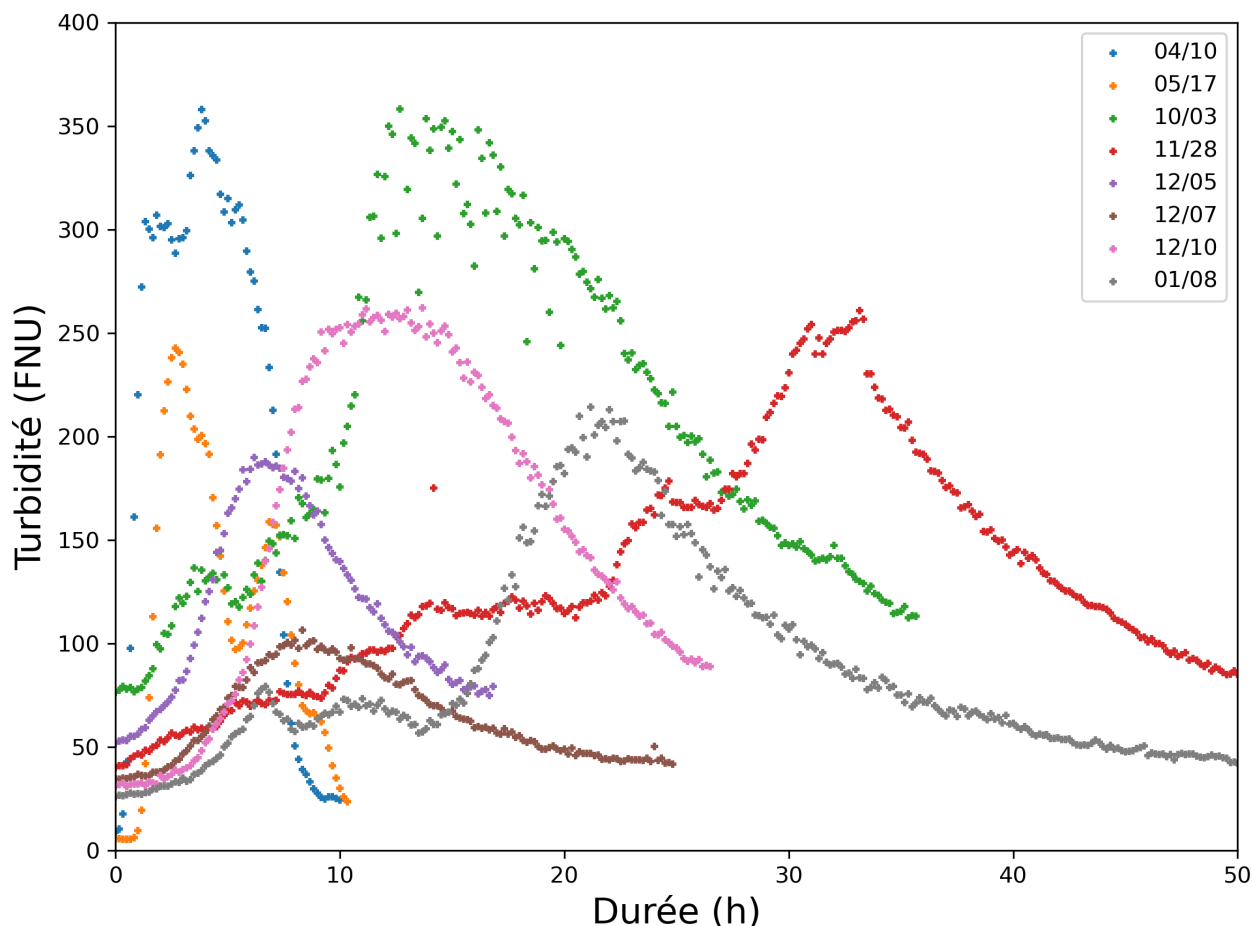


FIGURE 57 – Compilation des différents évènements d'augmentation de la turbidité ayant pu être entièrement mesurés en fonction de leur durée.

Il est premièrement à noter qu'une majorité de ces évènements se sont produits à partir de la fin novembre. Cela est dû à la mise en place du système de rétro-lavage au sein du LM permettant de se prémunir au maximum du colmatage de la crépine de la pompe, mais également du milieu en lui-même, avec une diminution des macrophytes présents au sein de la rivière. Ces épisodes observés sur la période estivale montrent cependant des augmentations plus brusques de la turbidité sur des durées plus courtes. Il est possible qu'ils soient constitués du relargage de MES piégées par les macrophytes. Les augmentations de débit sur ces périodes entraînent alors un décrochage de cette dernière et ainsi des évènements extrêmement rapides et dont l'origine diffère d'un lessivage classique des sols en amonts du site d'étude. En effet, les évènements davantage hivernaux sont plus étalés dans le temps, avec des augmentations plus faibles de leur turbidité, probablement dû au temps de transport entraînés par le lessivage.

Afin de comparer ces différents évènements, il est possible de calculer les congruences de *Tucker* entre les ACP de ces différentes périodes. La congruence de *Tucker* est une méthode permettant de comparer les composantes principales des ACP (voir partie III page 81). Les

résultats de cette comparaison sont présentés au sein d'une matrice de corrélation (figure 58).



FIGURE 58 – Matrice de corrélation des congruences de *Tucker* sur les différents évènements d'augmentation de la turbidité au sein du milieu.

Avec cette approche, il est possible de regrouper les différents évènements en fonction de leur comportement physico-chimique, basé sur les corrélations entre les CP des différentes ACP. De manière logique, les évènements du 10 avril au 17 mai sont très bien corrélés, à l'instar des 3 pluies consécutives du 5, 7 et 10 décembre. Un troisième groupe peut également être identifié avec les pluies du 3 octobre, du 28 novembre et du 8 janvier.

A l'aide d'ACP, il est alors tout à fait possible de caractériser les phénomènes majoritaires régissant le fonctionnement de la rivière sur des périodes spécifiques. Il s'agit d'une étape cruciale pour comprendre la dynamique du milieu au moment de la réalisation d'un prélèvement, et ainsi de donner un sens biogéochimique à ce dernier. Il reste cependant difficile de comparer deux périodes dont les processus majoritaires sont équivalents (par exemple une augmentation de la turbidité importante) si ces derniers sont trop éloignés dans le temps. Ce facteur temporel est déterminant car il conditionne, à la fois les processus pouvant impacter la rivière, mais également de manière réciproque les impacts de ces processus sur le milieu.



## 3.2 Analyse par regroupement de données (*clustering*)

Comme vu au sein de la partie sur l'analyse en composante principale, la dimension temporelle est cruciale pour la compréhension des différents phénomènes impactant significativement la qualité de la *MR*. Chacune de ces périodes possède ainsi son propre comportement. Définir ces dernières pour pouvoir les traiter individuellement peut alors être une bonne manière d'étudier le fonctionnement de ce milieu.

Parmi les outils de traitement multiparamétrique existant, des algorithmes de classement et de regroupement de données ont été largement développés au cours de ces dernières décennies. Affilier au domaine du « *machine learning* », elles permettent de diviser un ensemble de données en groupements nommés « *cluster* » dont les propriétés sont semblables. L'un d'eux est l'algorithme « *K-Means* » (ou *K-moyennes*), utilisé ici à partir du package python *sklearn*. Il consiste, une fois le nombre de clusters voulus identifié, à placer des points fictifs nommés « *centroïdes* » parmi les données réelles, puis à venir calculer les distances entre ces centroïdes et les données réelles. L'algorithme va ensuite déplacer ces différents centroïdes afin de minimiser les distances calculées et ainsi centrer les centroïdes dans des zones spécifiques du jeu de données initial. Les données sont alors regroupées par rapport au centroïde le plus proche, permettant la segmentation des données.

Pour l'étude de la *MR*, cette analyse permet alors de regrouper des périodes spécifiques dont les caractéristiques physico-chimiques sont équivalentes. Pour ce faire, il est tout d'abord nécessaire de définir le nombre de cluster voulant être défini à partir des données haute fréquence standardisées. Plusieurs méthodes existent pour choisir de manière statistique le nombre de clusters devant être identifiés, notamment la méthode du coude (*Elbow method*) et la note de silhouette (*Average silhouette method*). À la suite de ces deux analyses, le nombre de clusters optimal est défini à 4. Ces différents clusters divisent alors le jeu de données sur 4 périodes spécifiques, avec quelques recoupements (figure 59 page suivante).

Les clusters obtenus sont ici principalement distribués sur l'axe temporel. Le premier groupe comprend l'ensemble des données de la période hivernale, alors que le cluster numéro 4 prend davantage en compte le début de la période estivale marquée par une activité biologique forte. Le cluster numéro 2 recouvre la fin de la première campagne de mesure, période durant laquelle les taux de dioxygène deviennent extrêmement faibles et l'état du milieu apparaît fortement dégradé. Le dernier cluster prend en compte le mois d'octobre, particulièrement marqué par de fortes teneurs en MO et en turbidité. De manière intéressante, ces périodes sont statistiquement proches des forts événements turbides présents sur la période estivale. En effet, toutes deux sont marquées par des teneurs importantes en turbidité et en MO.

Ces clusters peuvent également être visualisés sur les composantes principales des ACP réalisées précédemment (figure 60 page 138).

En visualisant ces clusters par le biais de l'ACP, ces derniers prennent en plus de leur ancrage temporelle une signification biogéochimique. Le cluster 3 est ainsi fortement présent

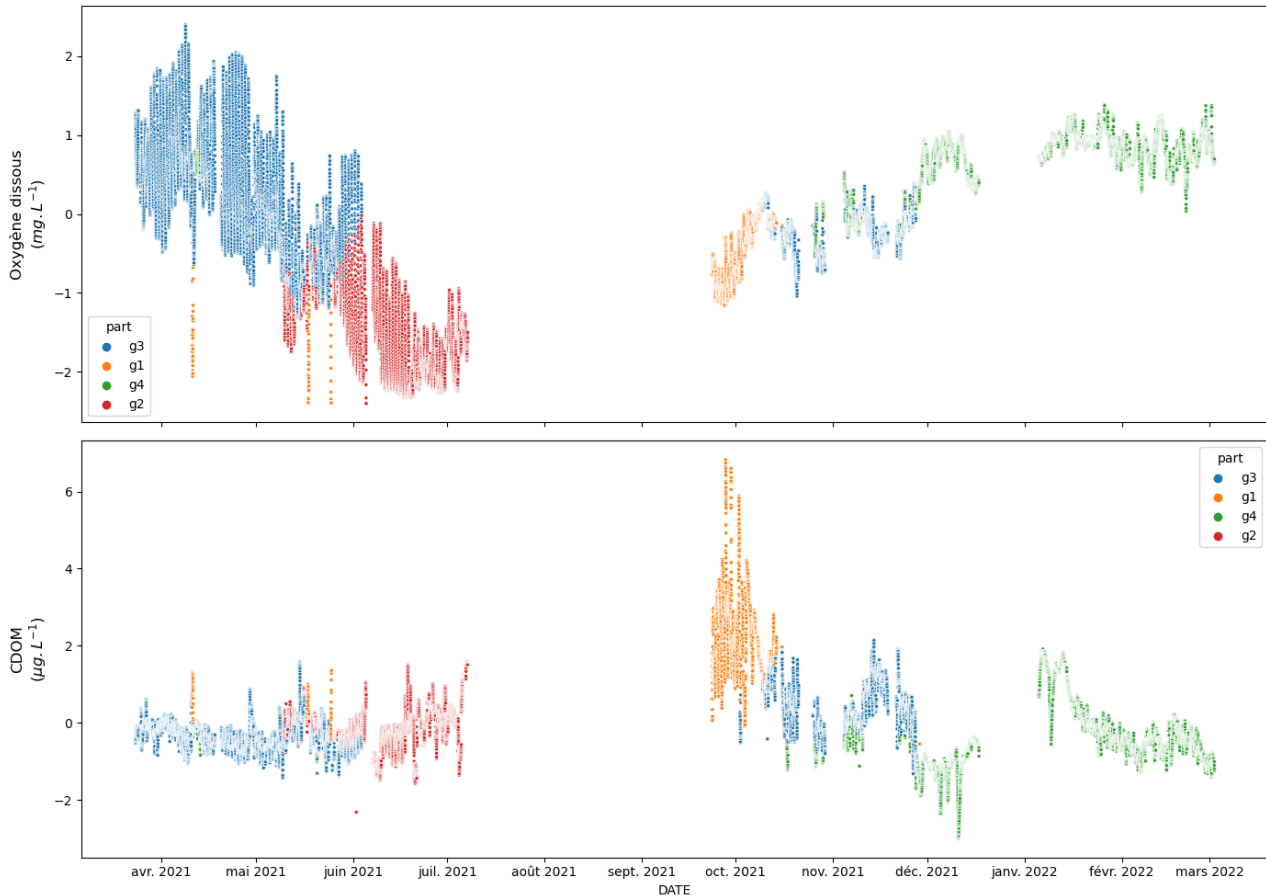


FIGURE 59 – Données haute fréquence standardisées de l’oxygène dissous et de la CDOM. Les points sont colorés en fonction de leur appartenance à l’un des 4 clusters.

au sein de la CP2 ce qui confirme sa construction à partir des périodes de fortes turbidités. Les trois autres clusters sont répartis principalement le long de la CP1. Une claire opposition apparaît alors entre le cluster 1 et le cluster 2, c’est-à-dire entre la période de mai à juillet 2021 et celle de décembre à mars 2022.

Lors de la réalisation de campagnes de prélèvement, la compréhension de ces différentes périodes est ainsi déterminante pour placer dans un contexte biogéochimique précis les différents échantillons. Ainsi, les évolutions de la MOD observées et classées pourront être reliées à des phénomènes spécifiques. C’est tout l’objectif de combiner les mesures haute fréquence et l’échantillonnage ponctuel afin d’obtenir le maximum de connaissances sur le contexte des différents échantillons.

## 4 Etat écologique de la *Marque Rivière* défini par la DCE et basé sur le suivi haute fréquence

Parmi les paramètres définis par la DCE permettant de classer l’état écologique d’un cours d’eau, deux sont suivis en haute fréquence par le LM : le pH et l’oxygène dissous. Basé sur ces critères, il est possible de suivre l’évolution de ce classement à partir des données haute

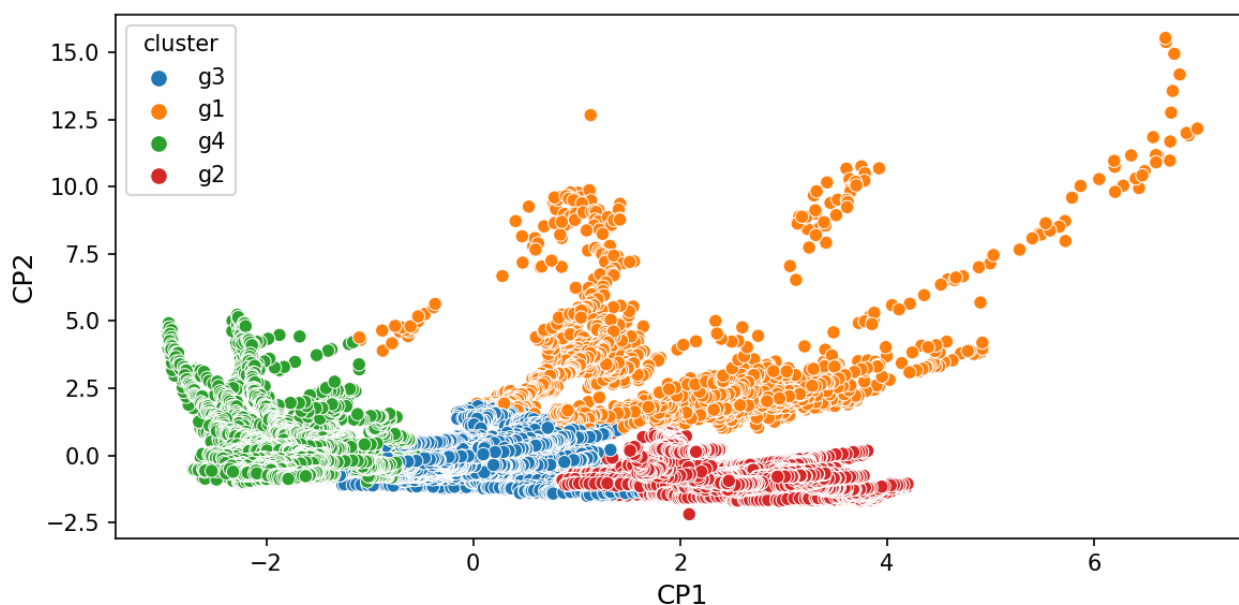


FIGURE 60 – Comparaison des CP1 et CP2 de l’ACP globale en identifiant les clusters déterminés par l’algorithme *K-Means*.

fréquence. Les masses d’eau sont classées selon 5 catégories d’états nommées : très bon, bon, moyen, médiocre et mauvaise. La figure 61 page suivante présente l’évolution de cette classification pour la *MR* concernant le dioxygène dissous.

Pour chaque mois, les différentes mesures HF sont classées en fonction de la classification de la DCE, puis le nombre de mesure au sein de chaque catégorie est présenté en pourcentage sur le mois.

La figure 61 page suivante permet d’observer plusieurs points intéressants. Tout d’abord de manière globale, la qualité du milieu sur la durée du suivi est majoritairement classée comme bon ou moyen état vis-à-vis du dioxygène dissous. C’est particulièrement le cas pour la période de décembre 2021 à mars 2022. Une seule période présente des périodes classées comme « très bon » sur les mois de mars, avril et légèrement en mai. Ces périodes sont largement minoritaires sur la durée du suivi et sont très probablement issues de phases de fortes activités photosynthétiques. A l’inverse, la période de mai à septembre 2021 est caractérisée par un état majoritairement médiocre, voir mauvais. Une évolution significative est alors observée de mars à juillet avec une amélioration suivie d’une dégradation extrême de la qualité du milieu. Ces transitions peuvent être interprétées comme reflétant le fonctionnement d’une rivière hypereutrophe où la production primaire excessive en début de printemps laisse la place à une asphyxie du milieu lors de la dégradation de cette masse végétale par l’activité bactérienne.

## 5 Conclusion et perspectives

Le suivi de la *Marque Rivière* par la mesure haute fréquence sur une année est riche en enseignement sur le fonctionnement de cette masse d’eau. Même si un nombre limité de pa-

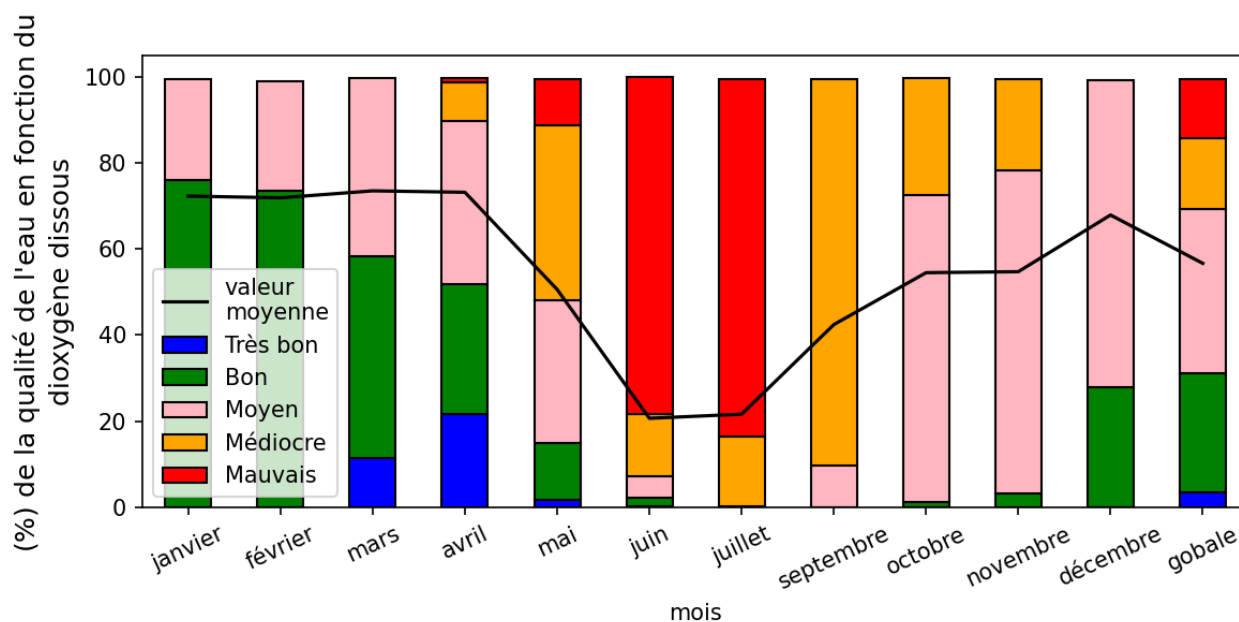


FIGURE 61 – Évolution de l'état écologique de la *MR* en fonction de la classification DCE sur les valeurs du dioxygène dissous.

ramètres peut être considéré - ici, seuls le pH, la conductivité, la température, la turbidité, le dioxygène dissous le CDOM et le tryptophane ont pu être suivis avec un pas de temps de 10 minutes – l'acquisition de ces données quasi en continu a permis d'expliquer un certain nombre phénomènes. Tout d'abord, la *MR* est très réactive à la météorologie car c'est un petit cours d'eau alimenté en grande partie par le ruissellement et par les apports des huit STEU qui la jalonnent. En période d'étiage, les apports de la STEU de *VA* sont clairement identifiés au niveau du laboratoire mobile avec des paramètres comme la conductivité et la température. Par temps de pluie, le ruissellement, le déversement des déversoirs d'orage et les apports du lac du Héron (bassin d'orage) modifient complètement le profil « chimique » de la rivière avec des variations brutales de concentrations en MOD, en dioxygène, en sels dissous et en MES. En parallèle, la *MR* est une rivière hypereutrophe où la production primaire est forte au printemps entraînant des cycles nyctéméraux marqués, notamment pour le dioxygène dissous. Cette production s'accompagne de ce fait d'une dégradation bactérienne importante de la MO, ce qui surimpose un signal par rapport à ceux des temps secs et de pluie.

Le travail sur le traitement des données à l'aide d'outils statistiques a permis de montrer des tendances sur l'ensemble du jeu de données, notamment des fortes différences saisonnières en terme de processus majoritaires, mais la sélection de périodes précises a également mis en évidence des tendances particulières. Par exemple pendant les temps de pluie, les lessivages observés en période estivale entraînent des perturbations différentes de celles mesurées en hiver, probablement en raison de la différence de composition de la MO apportée au milieu par ces événements.

De nombreuses autres méthodes de traitement ont été envisagées et explorées sur ces séries chronologiques, mais n'ont pas pu être assez approfondies pour figurer dans ce chapitre.

Cependant, il s'agit d'outils pouvant potentiellement amener davantage de compréhension sur ce type de suivi HF. Les analyses de fréquence figurent en bonne place parmi ces méthodes, notamment grâce à leur faculté à identifier des phénomènes réguliers pour les séries chronologiques. L'analyse de ces fréquences pourrait permettre de mettre en lumière des co-variations entre différents paramètres dont les fréquences d'évolution sont équivalentes, mais également d'identifier des temps de retard sur certaines variations. Une seconde méthodologie de traitement qui quant-à-elle n'a pas pu être étudiée lors de cette thèse est l'approche prédictive du milieu. En effet, ces données HF sont très intéressantes pour mettre en place un modèle du fonctionnement de la *MR*, et ainsi de pouvoir à l'aide d'approches orientées *machine learning* réaliser des prédictions sur son évolution. Ces deux outils seraient à développer par la suite, justifiant une possible mise à disposition de ces données HF par le biais d'une publication de type *data paper*.

Au final, ce chapitre permet d'avoir une vue relativement précise du fonctionnement temporel de la *MR* avec pour chaque prélèvement ponctuel, un historique de ce qui s'est passé préalablement. En effet, le problème du prélèvement ponctuel, en grande partie résolu lors de ce travail, est l'absence de contexte ce qui rend les résultats très souvent difficilement interprétables. C'est donc tout l'enjeu du dernier chapitre que d'approfondir, grâce à des analyses complémentaires réalisées pour chaque échantillon, le comportement de la MOD au sein de la *MR*, pour en caractériser sa composition et ses origines.





## Chapitre V

# Dynamique de la matière organique au sein de la *Marque Rivière*

## 1 Avant-propos

Au cours des chapitres précédents, les différents axes de ce projet ont été décrits, à savoir la mise en place d'une stratégie opérationnelle adaptée au milieu dynamique avec le chapitre 2, le développement d'un algorithme de prélèvement optimisé et réactif au milieu avec le chapitre 3 et la compréhension du fonctionnement de la *Marque Rivière* sur des périodes différentes à partir de données haute fréquence avec le chapitre 4. Ce dernier chapitre se propose d'étudier si, par le prisme de la méthodologie mise en place précédemment, il est possible de mieux comprendre l'origine et le devenir de la MOD au sein de ce système aquatique.

Les résultats de ce chapitre sont issus principalement des analyses effectuées au laboratoire sur les échantillons ayant pu être collectés au cours des différentes campagnes, ces dernières ayant été détaillées chapitre 2. Principalement centrées sur la MOD avec la spectroscopie de fluorescence et le carbone organique total, ils vont permettre de mieux cerner la nature de la MOD présente ainsi que les mécanismes l'impactant. Au vu de l'importance de cette dernière sur le fonctionnement d'un milieu, ces informations sont cruciales pour mettre en place des plans d'action pertinents en vue d'améliorer l'état du milieu.

Sur l'année de suivi effectué pour ce projet, 142 échantillons ont été collectés par le biais de l'OSA. 5 campagnes de prélèvements ponctuels ont également été réalisées sur 5 sites d'intérêt en amont du laboratoire mobile ainsi qu'à son niveau. C'est donc sur un total de 172 prélèvements que la majorité des analyses ont pu être effectuées. La figure 62 page suivante revient sur la répartition de ces prélèvements au cours de cette année de suivi.

La première observation sur cette figure est la relative disparité des prélèvements au cours du temps. Tout d'abord, il est bon de rappeler que le système de prélèvement OSA nécessite un temps de calibration du modèle (*cf* : partie III page 81). Ainsi, l'OSA a été lancé sur les deux campagnes avec à chaque fois une phase d'initialisation de quelques semaines, entraînant le décalage observé entre le début des mesures en mars 2021 et le début des prélèvements le mois suivant, comme celui entre septembre et octobre 2021. En raison de ces lancements décalés, le nombre d'échantillons collectés sur les mois d'avril et octobre est relativement faible par rapport aux mois suivants. Ensuite, la première campagne est globalement plus échantillonnée que la seconde. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ce déséquilibre. Le premier est la variabilité même du milieu qui est bien plus intense pendant la période estivale. Le second est le réglage de l'OSA suite à la période d'optimisation, où la fréquence de prélèvement moyenne a pu être abaissée tout en gardant une bonne représentativité du milieu (MOUGIN



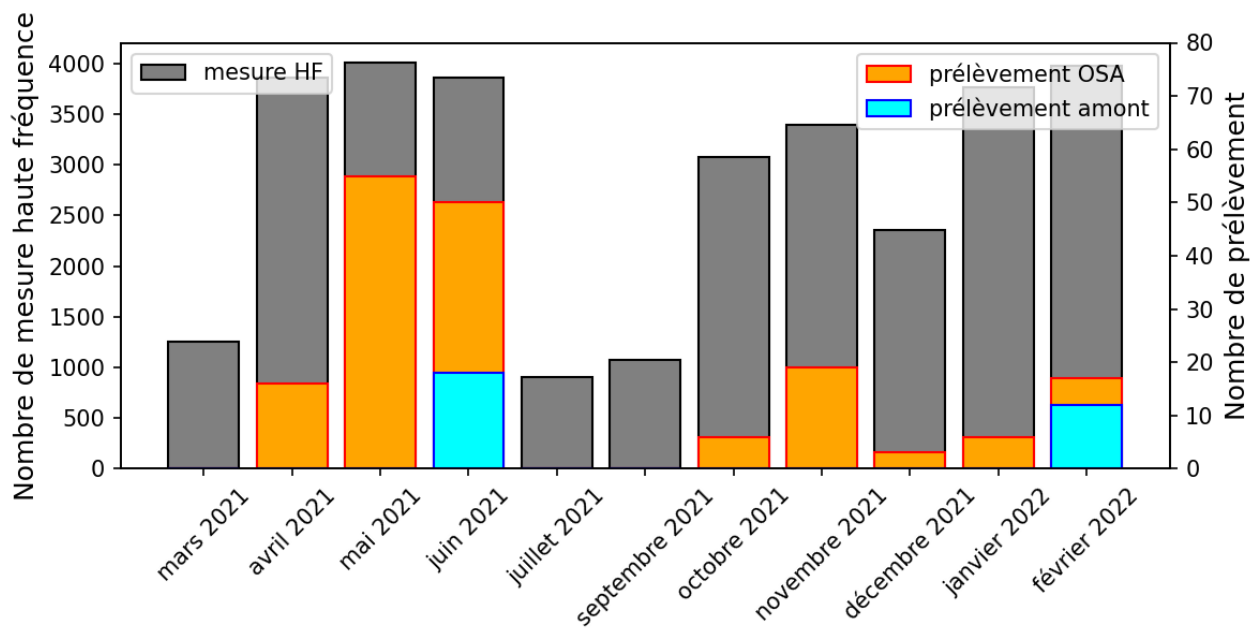


FIGURE 62 – Répartition du nombre de prélèvement et du nombre de mesure haute fréquence réalisés mensuellement.

et al. 2022). La répartition des mesures HF est quant à elle principalement conditionnée par les dates des campagnes et les problèmes techniques ayant pu intervenir lors du suivi. La période octobre – novembre 2021 a par exemple été marquée par une panne de la pompe, obligeant son remplacement et stoppant les mesures sur plus de 13 jours.

Comme signalé au sein du chapitre 4, le fonctionnement de l'écosystème aquatique diffère au cours du temps. La juste répartition temporelle des échantillons est donc cruciale pour tirer de ces analyses des conclusions pertinentes. De plus, l'un des objectifs de ce projet est d'identifier de possibles sources de MOD observée au niveau du LM. Pour ce faire, l'analyse des échantillons collectés lors des campagnes de prélèvement sur différents points d'intérêt en amont du site devrait permettre de déterminer les impacts de ces différents apports sur la *MR*.

## 2 Apports des traceurs inorganiques anioniques

Parmi les différentes analyses réalisées, seule la chromatographie anionique ne se concentre pas directement sur la MOD, mais sur les anions présents dans les échantillons. Les anions mesurés par cette méthode sont les chlorures, les sulfates, les nitrates et les phosphates. Les sources de ces différents anions sont multiples et des informations pertinentes peuvent être tirées de ces espèces, pour certaines plutôt conservatives ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  en milieu oxygène) alors que d'autres sont des sels nutritifs avec des comportements plus complexes ( $\text{NO}_3^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ).

Le premier couple d'ions susceptible d'évoluer de manière similaire est le couple chlorure et sulfate. Leurs sources sont multiples mais des similitudes peuvent être observées, notamment sur les apports anthropiques. Dans les eaux douces, les sources majoritaires de chlorures sont les rejets industriels, les eaux usées ou encore le drainage de sols irrigués (PAL et CHAKRABORTY

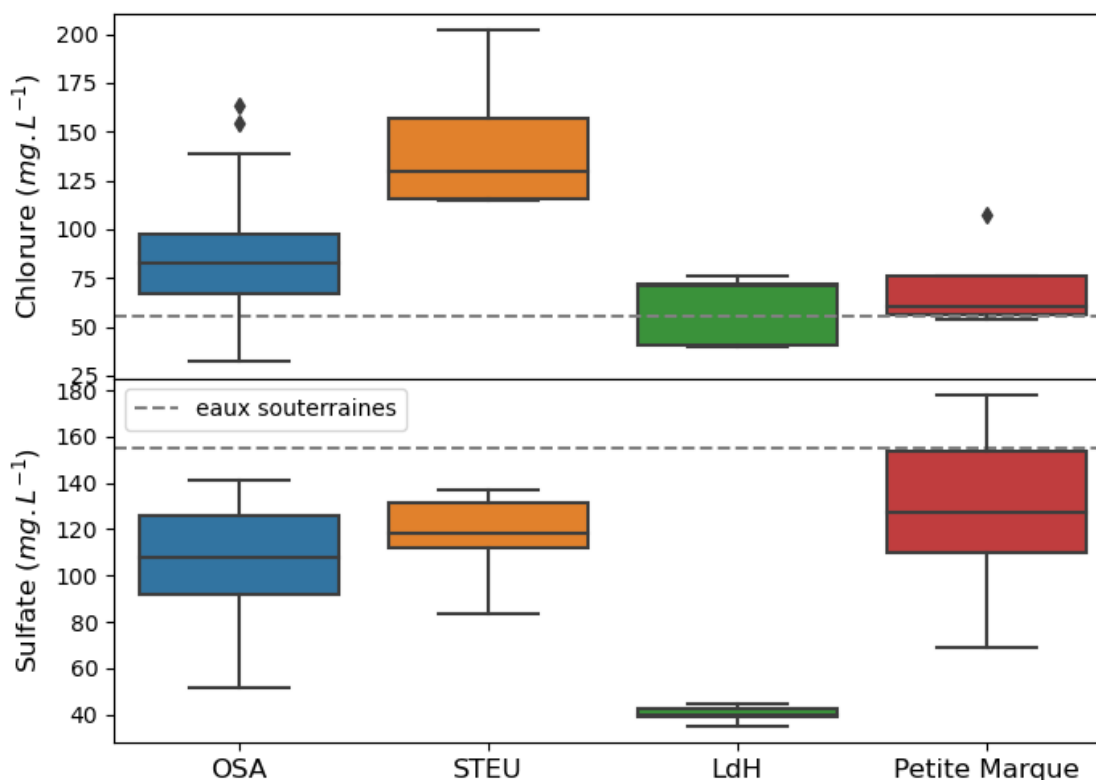


FIGURE 63 – Boxplot des concentrations en chlorure et sulfate mesurées sur les différents sites d'études. Les valeurs des eaux souterraines sont présentées sous la forme d'une ligne horizontale (données issues de la MEL).

2017). Une source atmosphérique des chlorure peut également être envisagé pour se site d'étude, situé à moins de 100 km des côtes (MEYBECK 1986). Pour les sulfates, les sources sont à la fois naturelles et anthropiques (ZAK et al. 2021). Parmi les origines naturelles des sulfates, la plus importante est issue de l'altération des minéraux et donc du fond géologique propre au bassin versant. Concernant les sources anthropiques, les sulfates sont majoritairement issus du lessivage des engrais agricoles et d'apports industriels. Ces ions se retrouvent également dans de nombreux produits de la vie quotidienne comme les produits de nettoyage pour les chlorures et les produits d'hygiène pour les sulfates.

Au vu de ces différentes sources, des disparités de teneurs entre ces ions peuvent être observées le long de la MR. Les campagnes de prélèvements réalisées en amont du site d'étude (*cf* : chapitre 2) permettent de se rendre compte de la variabilité entre la rivière et les sites d'intérêts identifiés en amont. Les concentrations obtenues sur ces différents milieux sont présentées figure 63, détaillées en fonction du site de prélèvement.

Comme identifié au cours du chapitre 4, le principal impact anthropique au sein de la MR est induit par les apports des STEU par temps secs. Leurs rejets présentent bien des concentrations moyennes en chlorure, et dans une moindre mesure en sulfate, plus importantes

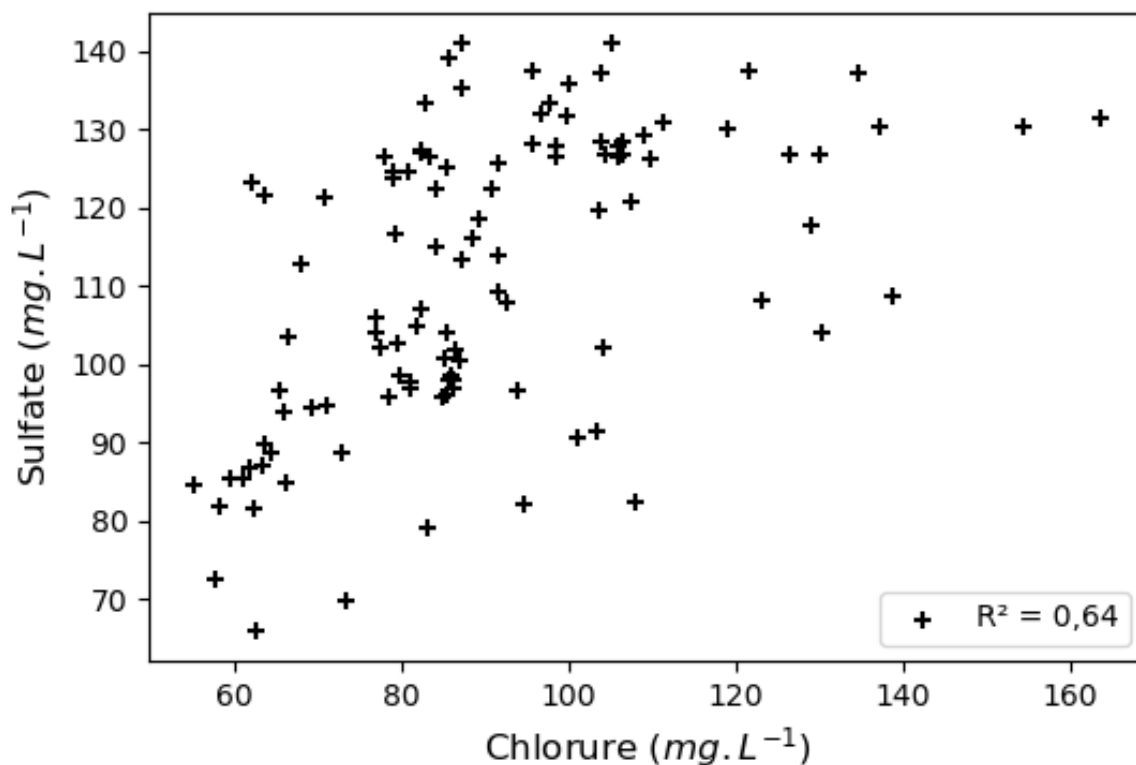


FIGURE 64 – Concentrations en sulfate en fonction de la concentration en chlorure sur les échantillons prélevés par le système OSA.

que pour la rivière. Il existe ainsi une forte corrélation entre les concentrations de ces ions et la valeur de conductivité mesurée au sein de la rivière ( $R^2 = 0,77$  et  $0,82$  pour les chlorures et les sulfates, respectivement), mais également entre les ions chlorures et les ions sulfates ( $R^2 = 0,64$ ), confirmant l'importance des eaux usées comme sources de ces ions. La figure 64 présente la relation entre les teneurs de ces deux ions sur les échantillons collectés par l'OSA.

Comme pour la conductivité, les différents évènements pluvieux entraînent globalement une diminution de la teneur de ces deux ions, même lors de fortes augmentations de la turbidité. Ainsi, les lessivages ou la remise en suspension de sédiments ne semblent pas constituer une source pour les chlorure et sulfate, ou pas d'une manière suffisamment importante par rapport à la dilution entraînée par les eaux de pluie.

Des différences notables entre le comportement de ces deux ions peuvent cependant être observées pour affiner cette première approche. Pour les représenter, il est choisi d'exprimer l'évolution de leur concentration sous la forme du rapport  $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$ , sur les données HF (figure 65 page suivante).

Ce rapport présente une valeur moyenne de  $0,78$ . Les périodes de fortes influences de la STEU de VA, visibles notamment par les rapides augmentations de la conductivité interprétées comme des effets pistons, présentent des valeurs de rapport  $\text{Cl}^- / \text{SO}_4^{2-}$  supérieures à  $1$ , avec une forte augmentation des chlorures. Les autres périodes présentant une augmentation de ce

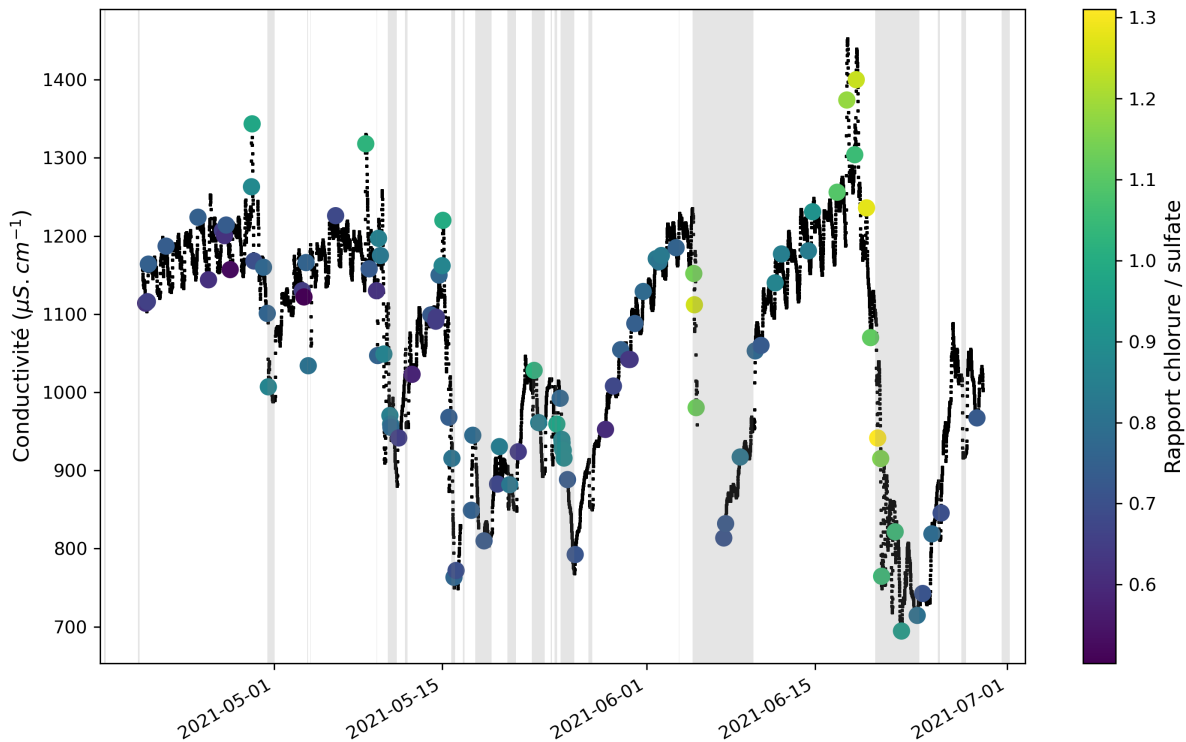


FIGURE 65 – Données haute fréquence de la première campagne, présentées avec la conductivité. Le rapport chlorure / sulfate est représenté par la coloration des points de prélèvement. Les bandes grisées correspondent au rejet du *Lac Du Héron*.

rapport sont les apports du *LdH*, indiqués par les bandes grisées, dont les eaux possèdent une signature légèrement plus faible en chlorure mais surtout beaucoup plus faible en sulfate. À l'inverse, ce rapport devient plus faible sur les périodes consécutives aux événements pluvieux, où la dilution des eaux usées est plus importante, avec possiblement des apports de sulfate provenant du lessivage des surfaces agricoles.

En termes de pression sur le milieu, les campagnes de prélèvements permettent également de confirmer les différences entre ces deux ions sur le système *MR* (figure 66 page suivante).

L'étude de ce rapport sur les différents sites d'intérêt permet d'identifier les natures différentes de ces eaux. La première différence majeure est la qualité de l'eau du *LdH*. Ces eaux présentent les valeurs les plus élevées pour ce ratio, de par les très faibles valeurs de sulfate et ce malgré une présence faible mais existante de chlorure. Bien qu'il s'agisse d'un bassin de rétention des eaux de pluie, des apports d'eaux usées semblent persister constituant les sources de chlorure, possiblement en raison de défauts de raccordement d'habitations et de déversements d'eaux usées dans le réseau d'eau pluviale. Les apports de sulfate sont probablement en partie éliminés de la colonne d'eau dans le chenal d'alimentation ; celui-ci étant relativement anoxique (IVANOVSKY 2016). Une partie des sulfates est alors réduite en sulfure susceptible de s'évaporer ou de précipiter dans les sédiments sous forme de sulfure métallique (notamment avec le fer). La faible proportion de terres agricoles autour de ce site explique quant-à-elle les faibles teneurs en sulfate. Le second site présentant des valeurs élevées de ce rapport est, comme identifié, la STEU de *VA* avec des teneurs en chlorure bien supérieures à celles mesurées sur les autres sites

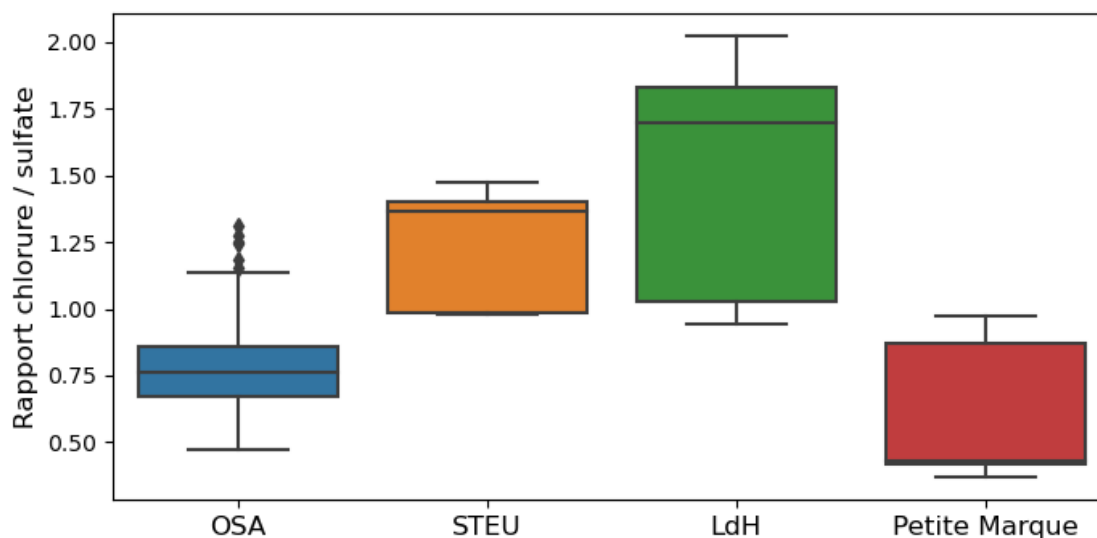


FIGURE 66 – Rapport chlorure / sulfate sur les différents points d'intérêts.

étudiés. A l'opposé, la petite Marque présente de très faibles valeurs avec une moyenne à 0,51. Elle représente un réseau de fossés proche du laboratoire mobile. Les faibles apports d'eaux usées et ses rives jalonnées de surfaces agricoles peuvent expliquer cette tendance (EKHOLM et al. 2020). Les comportements hydrauliques de ce chevelu ne sont cependant pas bien définis et la variabilité de ce rapport pourrait être en partie liée à des apports d'eau de la MR au sein de la petite Marque car le point de prélèvement est peut-être trop proche de la confluence.

Finalement, ce rapport semble être un bon indicateur de sources. Distribué autour de 0,78, les échantillons présentant un ratio supérieur à 1 correspondent aux périodes les plus impactées par les eaux usées. A l'opposé, un lessivage des sols agricole tend à faire diminuer les valeurs de ce ratio.

Le second couple d'ions dont les évolutions semblent être liées sont les ions nitrates et les ions phosphates. Ici, ces deux ions évoluent de manière anti-corrélée avec une augmentation des phosphates lors de la diminution des nitrates (figure 67 page suivante).

Au-delà de cette anti-corrélation, l'évolution de ces ions diffère sur un aspect temporel à l'échelle saisonnière. En effet, le milieu présente une concentration en nitrate (de 2 à 12 mgL<sup>-1</sup>) tout au long de l'année, avec cependant une forte diminution sur les mois d'avril à juin (figure 67 page suivante). Correspondant à la période de forte activité biologique, cette diminution semble être liée à une consommation des nitrates lors du développement des macrophytes au printemps. Une augmentation progressive des teneurs en NO<sub>3</sub><sup>-</sup> est également observable d'octobre 2021 à janvier 2022, pendant la période de dormance des macrophytes. Les teneurs en nitrate rediminuent à partir du mois de février, indiquant probablement une reprise de l'activité biologique. Il est également important de noter qu'au regard de la DCE, le bon voire le très bon état est atteint par rapport aux nitrates (figure 68 page 150).

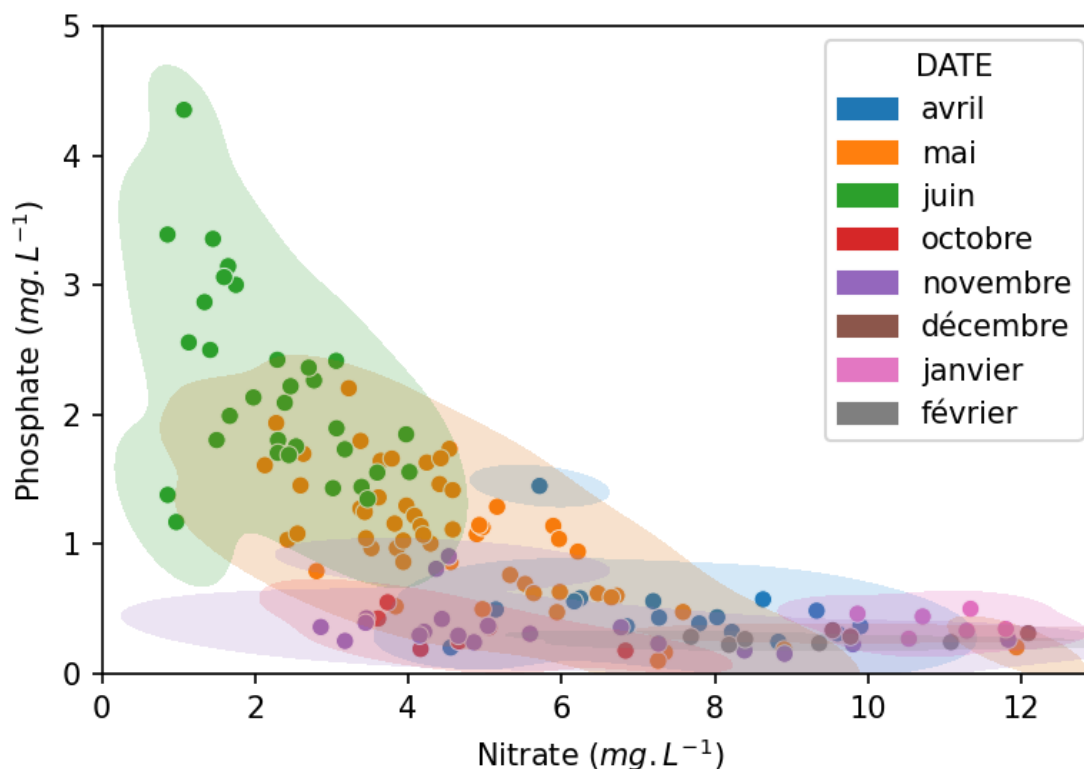


FIGURE 67 – Comparaison des teneurs en nitrate avec celles en phosphate sur les échantillons prélevés par l’OSA. Les différentes valeurs sont représentées en fonction du mois où le prélèvement est réalisé.

Pour ce qui est des ions phosphates, les concentrations se répartissent de 0,1 à 4,35 mgL<sup>-1</sup> sur toute la durée du suivi pour les échantillons prélevés au laboratoire mobile. Au regard de la DCE, l’état serait plutôt médiocre, voire mauvais (figure 67). Il apparaît clairement que la forte augmentation des teneurs en phosphate observée en mai et juin 2021 dégrade considérablement l’état écologique de la rivière par rapport à sa classification le reste de l’année. Les phosphates possédant une forte affinité avec la phase particulaire, les sédiments sont considérés comme un puits mais également comme une source potentielle importante (HOUSE et DENISON 2002), notamment en condition anoxique. De manière opposée aux nitrates, les concentrations en phosphate augmentent fortement en mai et juin 2021, alors que les valeurs sur les autres mois sont relativement stables et faibles. Ces augmentations pourraient alors être liées à la consommation des oxydes de fer par les bactéries pour la minéralisation de la MOD pendant les périodes d’hypoxies récurrentes sur ces mois. Les phosphates ayant une forte affinité pour ces oxydes, ils sont alors libérés dans la colonne d’eau, notamment pendant la nuit où la photosynthèse (et donc la production d’oxygène) est absente. Cette respiration anaérobie se traduit aussi par la consommation des nitrates (avant même les oxydes de fer), ce qui participe aux faibles teneurs de cet ion sur ces périodes en plus de la production primaire.

Ainsi, comparés aux ions chlorure et sulfate, les nitrate et phosphate montrent une réelle variabilité temporelle sur l’année de suivi. Cette dynamique s’explique par l’activité biologique

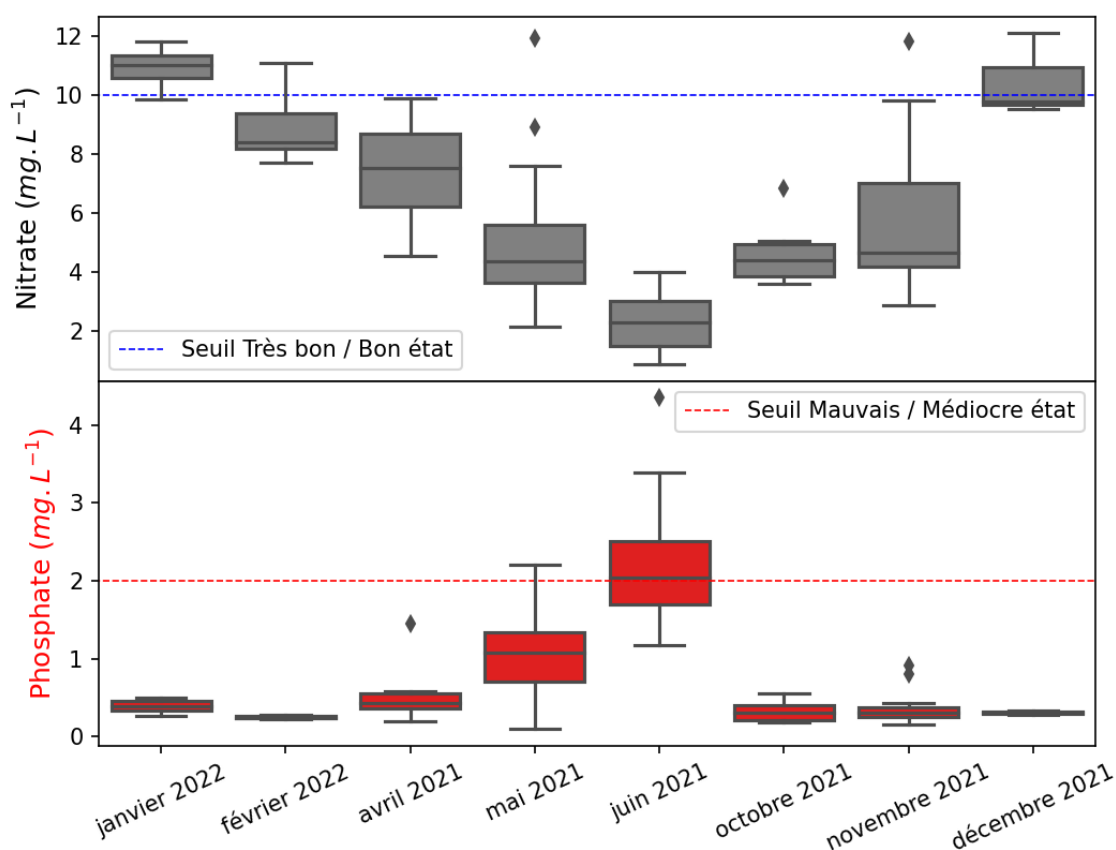


FIGURE 68 – Concentrations moyennes mensuelles pour les nitrate et les phosphate.

consommant du nitrate au sein du milieu et une remobilisation du phosphate lors des phases où les taux d'oxygénation sont faibles dans la rivière.

Cette dynamique temporelle s'accompagne également de différences notables sur les points en amont du LM figure 69 page suivante.

Ces sites peuvent être classés en deux groupes, avec le rejet de la STEU de *VA* et le *LdH* dans le premier groupe et les autres sites dans le second groupe. La différence majeure entre eux se retrouve dans la concentration en nitrate, toujours stable sur les 5 campagnes de prélèvement pour le premier groupe. Les apports en nitrate issus des STEU sont en effet soumis à des contrôles réguliers, basés sur des concentrations seuils ou des pourcentages d'abattement. Ces faibles teneurs soulignent un traitement efficace de l'azote au sein des bassins biologiques. Le *LdH* contient par nature majoritairement des eaux de ruissèlement, mais également des eaux usées non traitées. Mais là encore, ce bassin de rétention peut être vu comme un ouvrage de traitement biologique par lagunage et les eaux sont peu enrichies en nitrates en sortie. Au contraire, les teneurs en nitrate augmentent largement pour les échantillons prélevés dans la rivière lors du mois de février (liseré orange). La première origine possible est le lessivage des sols agricoles qui, en l'absence de végétation, sera plus propice au transfert du nitrate vers le milieu aquatique. La seconde origine est l'alimentation de la Marque en partie par les eaux

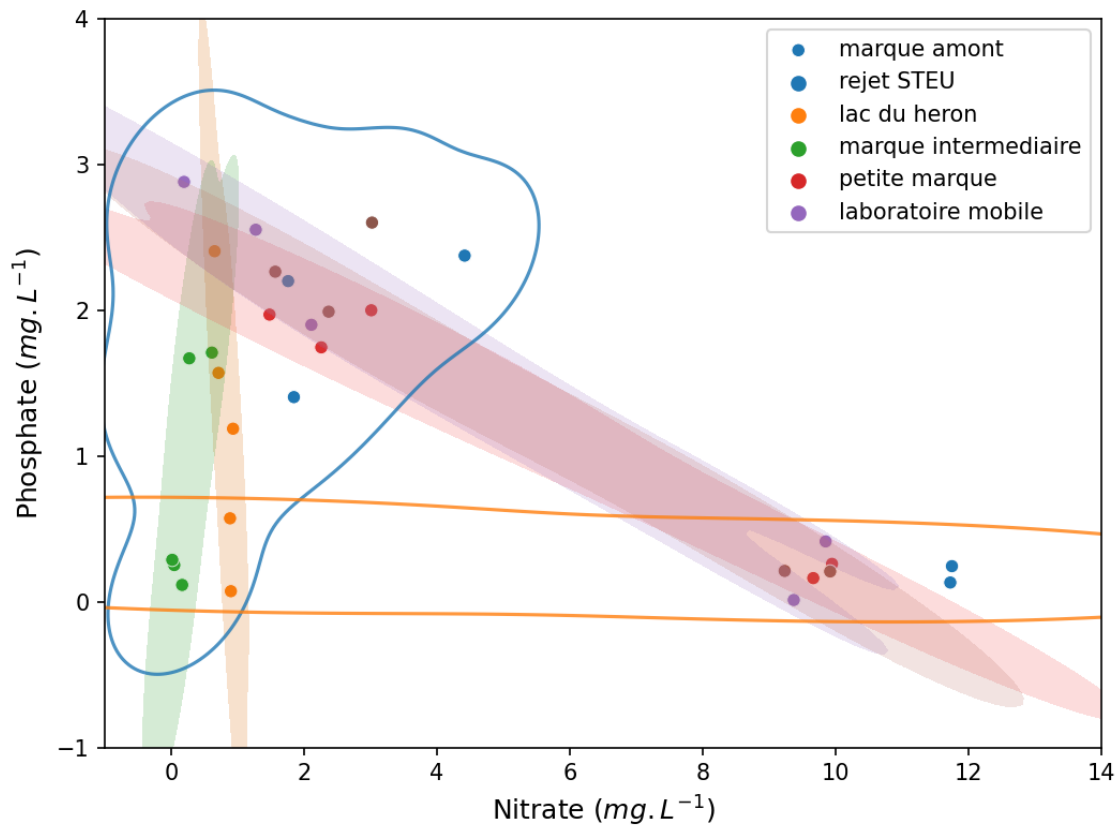


FIGURE 69 – Concentrations en phosphate et en nitrate sur les prélèvements réalisés en amont du LM. Ces prélèvements sont représentés en fonction du site de prélèvement. Les périodes de réalisation des campagnes sont symbolisées par le liseré bleu (juin 2021) et en orange (février 2022).

souterraines, et notamment en hiver. Ces eaux contiennent en effet des nitrates, qui selon les piézomètres varient entre le  $\text{mgL}^{-1}$  et la trentaine de  $\text{mgL}^{-1}$  (données internes à la MEL). Enfin, il existe aussi dans la rivière des rejets d'eau usées non traitées dont l'azote est nitrifié puis nitraté progressivement dans le cours d'eau.

Les teneurs en phosphate quant à elles ne semblent dépendre que de la période et augmentent en été pour tous les sites. Les variations de leurs concentrations reflètent alors principalement les mécanismes biogéochimiques du milieu et moins des apports de sources spécifiques.

### 3 Comportement de la MOD au travers du carbone organique dissous et de l'absorbance moléculaire

La première analyse effectuée pour la caractérisation de la MOD est la mesure du carbone organique total à l'aide du COT-mètre (chapitre 2). Comme les échantillons sont filtrés lors de leur prélèvement, la concentration mesurée correspond à celle du COD. Au cours de la



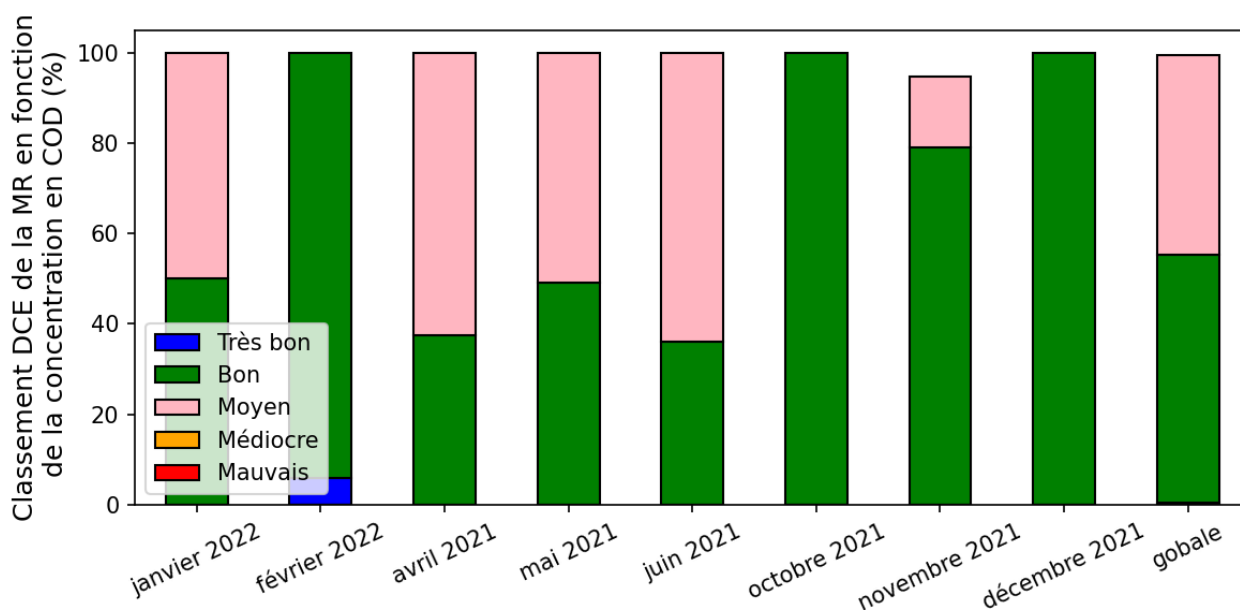


FIGURE 70 – Classement de la *MR* par la DCE par mois en fonction de la concentration en carbone organique dissous.

campagne, les valeurs varient entre de 4,37 à 9,46 mgL<sup>-1</sup> avec une moyenne à 6,34 mgL<sup>-1</sup>. D'un point de vue de la DCE, la *MR* serait donc plutôt classée en état moyen (figure 70).

Les valeurs des teneurs en COD ne comportent que peu de variabilité saisonnière, avec une légère augmentation sur la période estivale. Cela souligne la relative constance des teneurs en carbone organique dissous au sein du milieu, en dépit des variations météorologiques. De la même manière, les concentrations mesurées sur les sites de prélèvement en amont du LM présentent des valeurs similaires, ne permettant pas de discriminer des sources d'un point de vue quantitatif.

La seconde analyse effectuée se base sur la mesure de l'absorbance dans l'UV. Elle permet à l'aide de la mesure des teneurs en COD, de calculer le  $SUVA_{254}$  de l'échantillon (méthode décrite équation (10) page 77). Cet indice renseigne sur le degré d'humification de la MOD, caractéristique de son vieillissement. D'après (ŚWIETLIK et SIKORSKA 2006), des valeurs de  $SUVA_{254}$  supérieures à 4 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> sont caractéristiques de la matière organique hautement hydrophobe et aromatique avec une masse moléculaire importante alors que des valeurs inférieures à 3 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> correspondent à de la MO plus jeune, hydrophile et de faible masse moléculaire. Dans le cadre de cette étude, la valeur moyenne mesurée est de 2,21 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>, avec un maximum 9,44 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> et un minimum à 0,84 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup> (figure 71 page suivante). Au vu de la distribution des données obtenues, la MOD observée au sein de la *MR* serait plutôt majoritairement jeune de nature hydrophile et donc peu polycondensée, avec un faible poids moléculaire.

Bien que ces données soient centrées autour de 2 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>, deux valeurs extrêmes sont présentes et situées entre 8 et 10 LmgC<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>. Il ne s'agit pas d'anomalies de mesure, mais bien de MOD d'une qualité bien différente de celle observée classiquement dans la rivière. Les

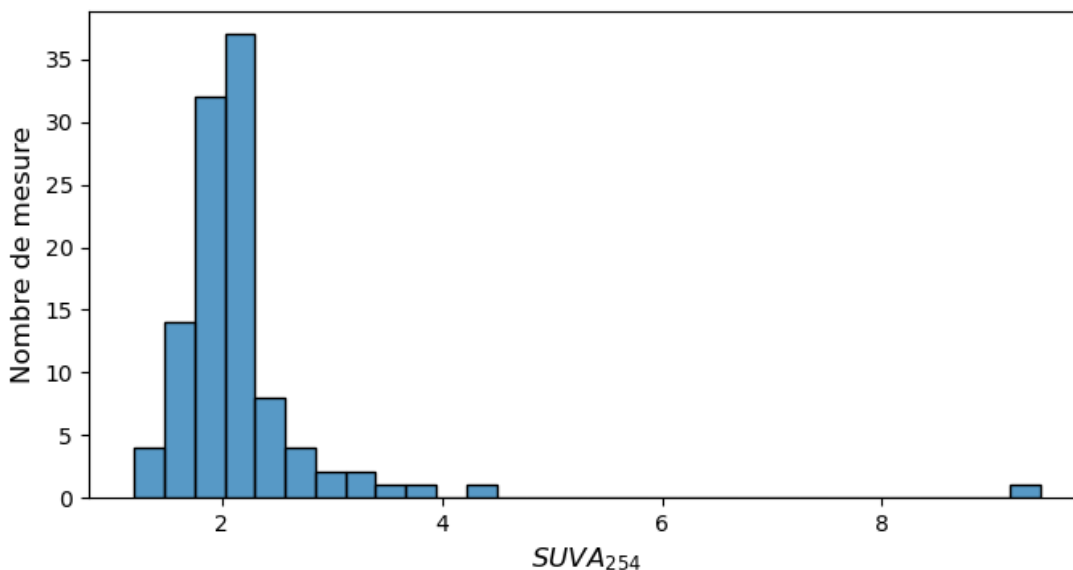


FIGURE 71 – Distribution des données  $SUVA_{254}$  ( $n = 107$ ).

deux échantillons en question (notés P20 et P50) sont deux prélèvements déclenchés de manière forcée, directement sur le terrain. L’opérateur avait en effet effectué une remise en suspension manuelle de sédiment proche de la pompe, entraînant une forte modification de la qualité physico-chimique de l’eau, détectée par l’OSA et déclenchant un prélèvement. Il n’est alors pas étonnant d’observer des valeurs de  $SUVA_{254}$  extrêmement hautes pour ce type de prélèvement, la matière organique sédimentaire présentant des hauts taux d’humification (CHEN et HUR 2015). Dans certaines conditions, le  $SUVA_{254}$  pourrait alors être considéré comme un bon traceur de remise en suspension du sédiment, vu la signature très différente de ce dernier.

Les mesures effectuées en amont du site d’étude montrent de légères variations sur les valeurs de  $SUVA_{254}$ . Les différents points d’intérêts sont présentés figure 72 page suivante.

Les valeurs de  $SUVA_{254}$  mesurées au sein de la MR présentent une variabilité plus importante que celle des autres sites, notamment de par la méthodologie de prélèvement utilisée. Les valeurs moyennes observées sont cependant équivalentes à celles obtenues pour la STEU. A l’inverse, la *petite Marque* présente des valeurs plus élevées, possiblement en raison de sa faible profondeur et l’absence de courant marqué, entraînant des échanges plus importants avec les sédiments. Le *LdH* présente quant à lui des valeurs plus faibles, soulignant des apports plus limités, à l’origine de MOD vieillie et polycondensée.

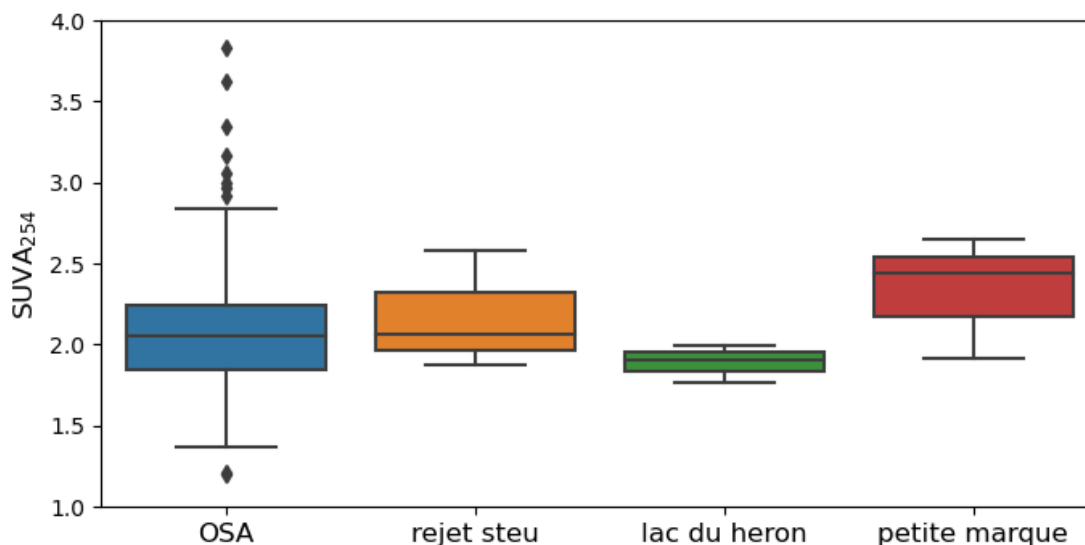


FIGURE 72 – Valeurs du rapport  $SUVA_{254}$  présentées en fonction du site d'étude.

## 4 Apport de la spectroscopie de fluorescence pour la caractérisation de la MOD

### 4.1 Principe de l'analyse et pré-traitement

La principale technique analytique utilisée lors de ce projet pour l'analyse qualitative de la MOD est la spectroscopie de fluorescence moléculaire. Elle permet notamment d'observer de manière globale la fluorescence d'un échantillon, par la réalisation de MEEF. Les spécificités techniques de ces analyses ont été présentées chapitre 2.

Ainsi, 172 MEEF ont été réalisées lors de ce projet, dont 142 à partir d'échantillons prélevés par l'algorithme de prélèvement OSA. Malheureusement, ces échantillons n'ont pas été analysés avec le même spectrofluorimètre sur l'ensemble de ce suivi. En effet, des travaux importants au sein du laboratoire ont bloqué l'accès à l'appareil utilisé initialement (*HORIBA*, fluorolog) et un second appareil a dû être employé (*HORIBA*, fluoromax). Malgré une proximité de conception entre ces deux appareils (logiciel, nature de la source lumineuse), les différences de sensibilité des détecteurs et les éventuelles corrections appliquées sur le signal de fluorescence mesuré rendent la comparaison des MEEF obtenues difficile.

Il a donc été nécessaire de mettre en place une stratégie de correction pour comparer les deux réponses des spectrofluorimètres. Pour ce faire, après normalisation des MEEF de blanc avec la diffusion *Raman* de l'eau mesurée à 365 nm, cette diffusion a été mesurée à chaque longueur d'onde d'émission pour l'ensemble des blancs réalisés lors des analyses. Les courbes d'intensité de ces diffusions *Raman* obtenues à partir des deux appareils sont présentées figure 73 page suivante.

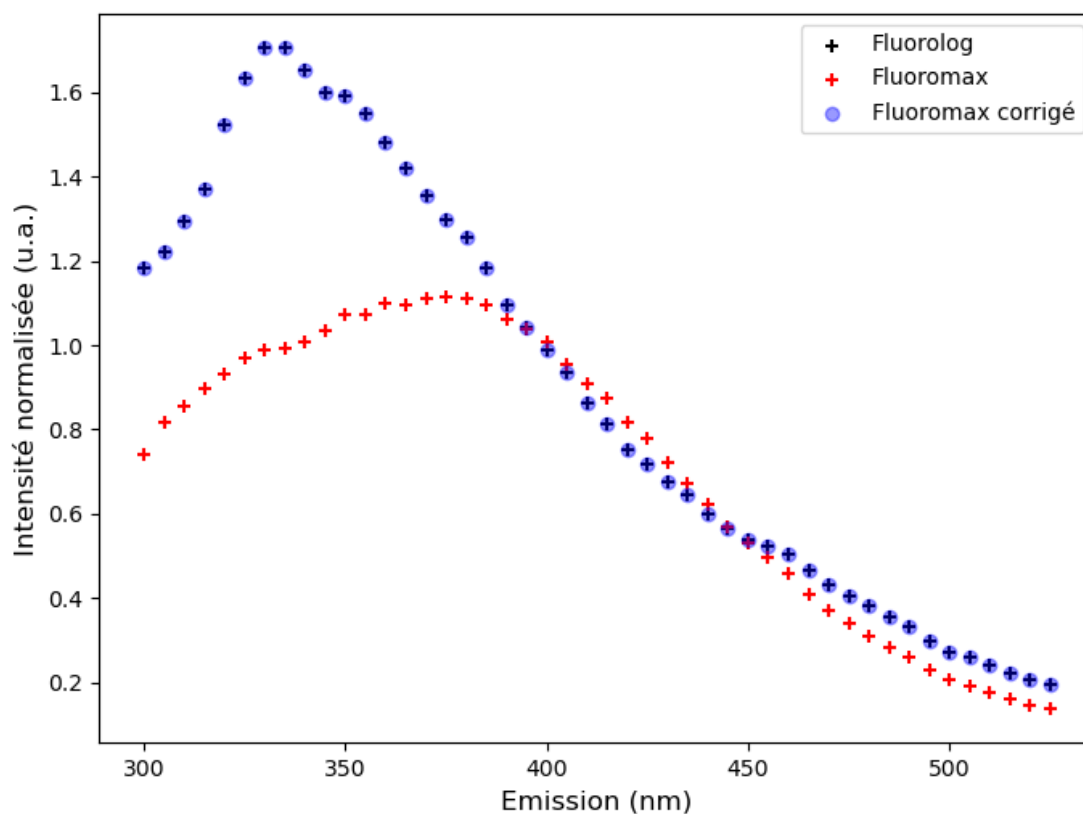


FIGURE 73 – Intensité de la diffusion *Raman* de l'eau du premier ordre mesurée sur les deux spectrofluorimètres en fonction de la longueur d'émission.

Une nette différence apparaît alors entre les intensités des deux appareils, principalement pour les longueurs d'onde inférieures à 380 nm. A partir de ces données, il est possible de calculer un vecteur de correction permettant de corriger les données du fluoromax par rapport à celles du fluorolog. Les intensités résultantes de cette correction sont présentées par les cercles bleus.

A l'aide de cette correction, les spectres d'excitation peuvent être corrigés pour les différentes longueurs d'onde d'émission pour l'ensemble des échantillons réalisées. Bien que nécessaire et permettant une relative comparaison entre les échantillons, cette correction est cependant loin d'être idéale et montre ses limites par la suite (en termes de concentration et de création de composés PARAFAC), ne permettant pas de traiter les données de manière globale. La meilleure solution pour la comparaison de ces deux appareils aurait été d'effectuer des comparaisons directes entre les deux spectrofluorimètres, par le biais d'échantillons ou de blancs en haute résolution. Ces mesures pourront être réalisées par la suite afin de mettre en place une comparaison plus efficace entre les échantillons des deux campagnes.

Malheureusement, là encore la correction appliquée aux matrices de fluorescence ne permet pas de traiter les données de manière globale, car des disparités notables sont observées entre les valeurs obtenues pour le fluorolog et le fluoromax (figure 74 page 160). Ces différences

n'étant observables que sur certains indices, il est difficile de discerner les variations ayant un réel sens biogéochimique de celles étant induites par le changement d'appareils. Ainsi et pour les interprétations des données, seuls les échantillons analysés avec le fluorolog seront pris en compte pour l'analyse des différents paramètres extraits des MEEF. Les données obtenues sur l'ensemble de la campagne seront présentées dans leur intégralité pour chacune des méthodes utilisées, permettant d'observer l'impact du changement d'appareil, notamment sur les basses longueurs d'onde.

Différentes méthodes d'analyses sont utilisées ici pour interpréter les MEEF à partir de trois démarches différentes. La première consiste en des calculs d'indices de fluorescence, mettant en évidence des origines de la MOD selon les valeurs obtenues. La seconde s'intéresse à des zones particulières de la MEEF, caractéristiques de certains types de MO. Enfin, pour aller plus loin dans cette reconnaissance de zones, un algorithme de déconvolution des nappes de MEEF permet de reconstruire le signal à partir de composantes spécifiques, chacune des composantes étant assimilée à un type de MO.

## 4.2 Indice de fluorescence

Les indices de fluorescence sont des rapports de certaines combinaisons de longueurs d'onde au sein des matrices et dont il a été tiré du sens biogéochimique dans différentes études. Ces derniers sont tirés de COBLE, LEAD et al. (2014a) (tableau 7 page suivante).

Comme précisé précédemment, le changement de spectrofluorimètre a impacté les mesures effectuées sur les MEEF, et ce malgré la correction mise en place. Ces différences n'étant observables que sur certains indices, il est difficile de discerner les variations ayant un réel sens biogéochimique de celles étant induites par le changement d'appareil. L'ensemble des données est présenté figure 74 page 160, mais seul les données issues du fluorolog seront utilisées pour l'analyse.

Ces différents indices apportent ainsi des informations sur la qualité de la MOD présente, de manière plus ou moins applicable au cas de la *MR*. Les valeurs statistiques de ces valeurs sont présentées tableau 8 page suivante.

Parmi eux, l'indice (HIX) renseigne sur le degré d'humification de la MO, c'est-à-dire les phases de recombinaison et de polymérisation de molécules organiques plus ou moins complexes. Il peut également être interprété comme le ratio entre la MOD allochtone et la MOD autochtone (VILA DUPLÁ 2022), où les valeurs les plus importantes sont reliées à de la MOD plus humifiée. Au cours de ce suivi, ce sont les événements pluvieux qui présentent une signature plus humifiée, et plus précisément lorsque la dilution maximale des eaux de la *MR* est atteinte. Concernant les sources amonts, la *petite Marque* renvoie à la signature la plus humifiée avec des valeurs moyennes égales à 8 r u . Ce réseau de fossés sillonne de nombreuses prairies et cultures pouvant en effet recevoir de la MO allochtone humifiée.

Le second indice utilisé ici est le BIX, qui permet d'étudier les origines de production de

TABLEAU 7 – Indices de fluorescence et leurs définitions adaptés de COBLE, LEAD et al. (2014a).

Indice de fluorescence	Paramètres	Commentaires
Indice d'humification (HIX)	A une excitation de 254 nm, calcul de l'aire sous les émissions 435 - 480 nm divisée par l'aire sous les émissions 300 - 345 nm	Indique le degré d'humification des extraits de sol, avec les valeurs plus importantes indiquant un rapport $\frac{H}{C}$ plus faible décalant l'émission vers les longueurs d'onde plus hautes, attribuées à un plus haut degré d'humification
<i>Freshness Index</i> (BIX)	Rapport des pics $\beta$ et $\alpha$ intensité à l'émission 380 nm divisée par l'intensité maximum entre 420 nm et 435 nm à une excitation de 310 nm	Indique la proportion de MOD récemment produite. Le pic $\beta$ représente la matière organique récente (microbienne par exemple) tandis que le pic $\alpha$ représente de la matière organique plus vieille et décomposée. Principalement utilisé et développé pour les estuaires
Indice de fluorescence (FI)	Ratio de l'intensité aux émissions 470 nm et 520 nm à une excitation de 370 nm	Indique si les précurseurs de la MOD sont plus microbiens (FI > 1.8) ou plus terrestre (FI < 1.2)
Ratio du pic $\frac{T}{C}$	Ratio de l'intensité maximum entre $\frac{275\text{ nm}}{350\text{ nm}}$ (pic T) et le maximum de la région comprise entre les excitations 320 - 340 nm et les émissions 410 - 430 nm (pic C)	Utilisé pour identifier l'impact des eaux usées sur les rivières. Indique la demande biologique en oxygène relatif à la concentration en carbone organique dissous

TABLEAU 8 – Valeurs statistiques des indices de fluorescence.

	HIX	BIX	FI	T/C
moyenne ( <i>r.u.</i> )	4,59	0,85	1,69	0,19
écart-type ( <i>r.u.</i> )	0,97	0,06	0,13	0,03
min ( <i>r.u.</i> )	2,64	0,71	1,50	0,14
max ( <i>r.u.</i> )	7,60	0,98	2,19	0,40

la MOD. Développé à l'origine pour les estuaires, ce rapport a depuis été utilisé dans d'autres milieux dont les rivières (WILSON et XENOPOULOS 2009). Il indique la proportion de MOD récemment produite par l'activité biologique, et notamment la MOD d'origine microbienne (VILA DUPLÁ 2022). Dans la littérature, les valeurs inférieures à 0,7 sont caractéristiques d'une faible activité biologique et à l'inverse celles supérieures à 0,8 une forte activité biologique. Parmi les prélèvements réalisés sur les sites en amont du LM, la STEU présente les valeurs les plus importantes observées au cours de ce suivi avec des valeurs moyennes égales à 0,95 r u . A l'opposé, les prélèvements sur la *petite Marque* présentent les valeurs les plus faibles (0,95 r u ). Ces tendances se retrouvent à l'échelle de la campagne de suivi, observées notamment par le biais de la corrélation importante ( $R = 0,79$ ) entre le rapport BIX et la conductivité. Ce rapport souligne la variabilité de la MOD au sein du milieu : en périodes sèches, la MOD est visiblement d'origine bactérienne (issue des transformations dans la rivière mais également des apports des STEU). Lors des événements pluvieux, un caractère davantage allochtone de la MOD, peut-être issue des sols, est alors mis en évidence.

L'indice de fluorescence FI renseigne sur la nature microbienne ou terrestre des précurseurs de la MOD. Ils sont considérés comme principalement microbiens pour les valeurs avoisinant les 1,8 r u et plus terrigènes pour les valeurs avoisinant les 1,2 r u . Avec une valeur moyenne située autour de 1,69 r u , les échantillons collectés au LM seraient majoritairement d'origine autochtone, avec une forte contribution de l'activité microbienne, ce qui est en accord avec les valeurs du BIX. Concernant les sources en amont, le rejet de STEU présente des valeurs de l'ordre de 1,77 r u , et celles du *LdH* de l'ordre de 1,53 r u . Les eaux de STEU présentent donc bien une signature hautement microbienne et le *LdH* une activité microbienne moindre que les STEU mais tout de même importante, ce dernier étant eutrophe.

L'indice  $\frac{T}{C}$  est particulièrement intéressant pour l'étude de la *MR* car il représente l'impact des rejets de STEU sur les rivières. Il est souvent corrélé au rapport entre la demande en oxygène et la concentration en carbone organique total. Ce rapport semble donc pertinent pour étudier ce site, vu le nombre de stations présentes en amont du LM. Il reste cependant un rapport ressemblant dans sa nature avec le rapport BIX, constituant le ratio entre de la MOD récente et de la MOD plus ancienne. Dans cette étude, les valeurs observées en sortie de STEU sont en moyenne égales à 0,23 r u . Dans le *LdH* ces valeurs sont quasiment identiques avec une moyenne à 0,25 r u . Le *LdH* est un fort réacteur biologique avec une production de MOD importante, pouvant expliquer ces fortes valeurs. Il est d'une part très eutrophe avec des processus de dégradation importants et il reçoit également des eaux usées non traitées en petite quantité qui sont progressivement traitées par une sorte de lagunage naturel. Au niveau du suivi dans la rivière, les données varient majoritairement entre 0,16 et 0,26 r u , sans réelle tendance identifiée. Par ailleurs, ces données sont, comparées à celles de la littérature sur un site relativement similaire (BAKER 2001), très faibles en moyenne (0,19 r u contre 1,0 r u ). Une explication qui pourrait expliquer des valeurs peu différentes entre les eaux usées traitées et les eaux de la *MR* est que l'apport des eaux de STEU peut constituer jusqu'à 30 % des eaux de la *MR* en période d'étiage (TROMMETTER et al. 2022) et que des rejets d'eaux usées non

traitées sont également déversées lors de dysfonctionnements des pompes de relevage et de mauvais raccordements. Dans ces conditions, la *MR* est très marquée par les eaux urbaines traitées ou non. Ce fort marquage anthropique a également été mis en évidence lors de la thèse de TROMMETTER (2020) à l'aide du gadolinium utilisé en tant qu'agent de contraste pour les IRM. Dans les eaux de la *MR*, le facteur d'enrichissement de cet élément se situe généralement au dessus de 100 par temps sec.

En conclusion intermédiaire, ces premiers résultats indiquent un système aquatique très urbanisé et eutrophe avec un recyclage du carbone organique probablement important (pas d'accumulation de COD par exemple) et des apports autochtones évidents. Ces derniers sont également importants avec une matière organique probablement jeune, de faible poids moléculaire (*SUVA*), majoritairement issue des STEU (indice FI et BIX). En période de pluie, la matière organique d'origine terrigène plus « agée » est mise en évidence, notamment au travers de l'indice HIX.



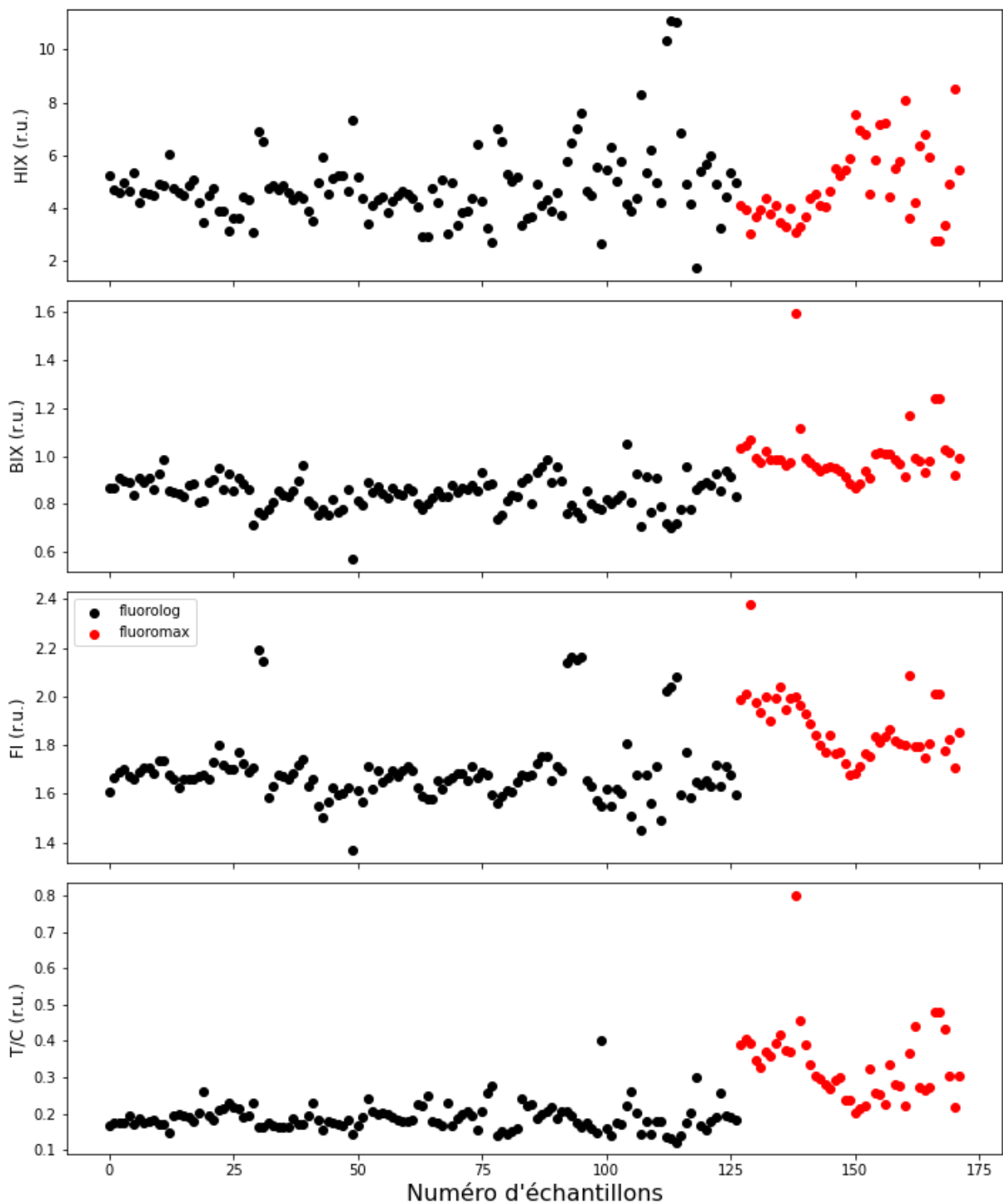


FIGURE 74 – Indices de fluorescence sur les échantillons collectés pendant le suivi. Les échantillons mesurés par le fluorolog sont présentés en noir et ceux par le fluoromax sont présentés en rouge.

### 4.3 Méthode *peak picking*

La seconde méthode est classiquement nommée *peak picking*. Elle consiste à venir mesurer à un couple de longueurs d'ondes données (en excitation et émission) l'intensité de fluorescence

détectée par l'appareil. Cette méthode est notamment utilisée pour déterminer les intensités des massifs classiques de fluorescence décrit par COBLE, LEAD et al. (2014a) (tableau 1 page 45). Cet outil permet de rapidement estimer le type de MOD en présence, avec une signature plus protéinique ou humique, avec un certain degré de précision sur ces massifs. Bien que plutôt grossière et approximative, cette technique permet d'obtenir une première estimation de la nature de la MOD.

Les différents pics de fluorescence ont été mesurés pour l'ensemble des échantillons et seront comparés par la suite aux composés identifiés par PARAFAC. Ils sont présentés figure 75 page suivante. Les données obtenues sur ces traitements des MEEF sont normalisées par rapport à la diffusion *Raman* et sont exprimées en *raman unit (r.u.)*. Là encore, des différences sont observables entre les deux appareils, principalement visibles sur les massifs A, C & T.

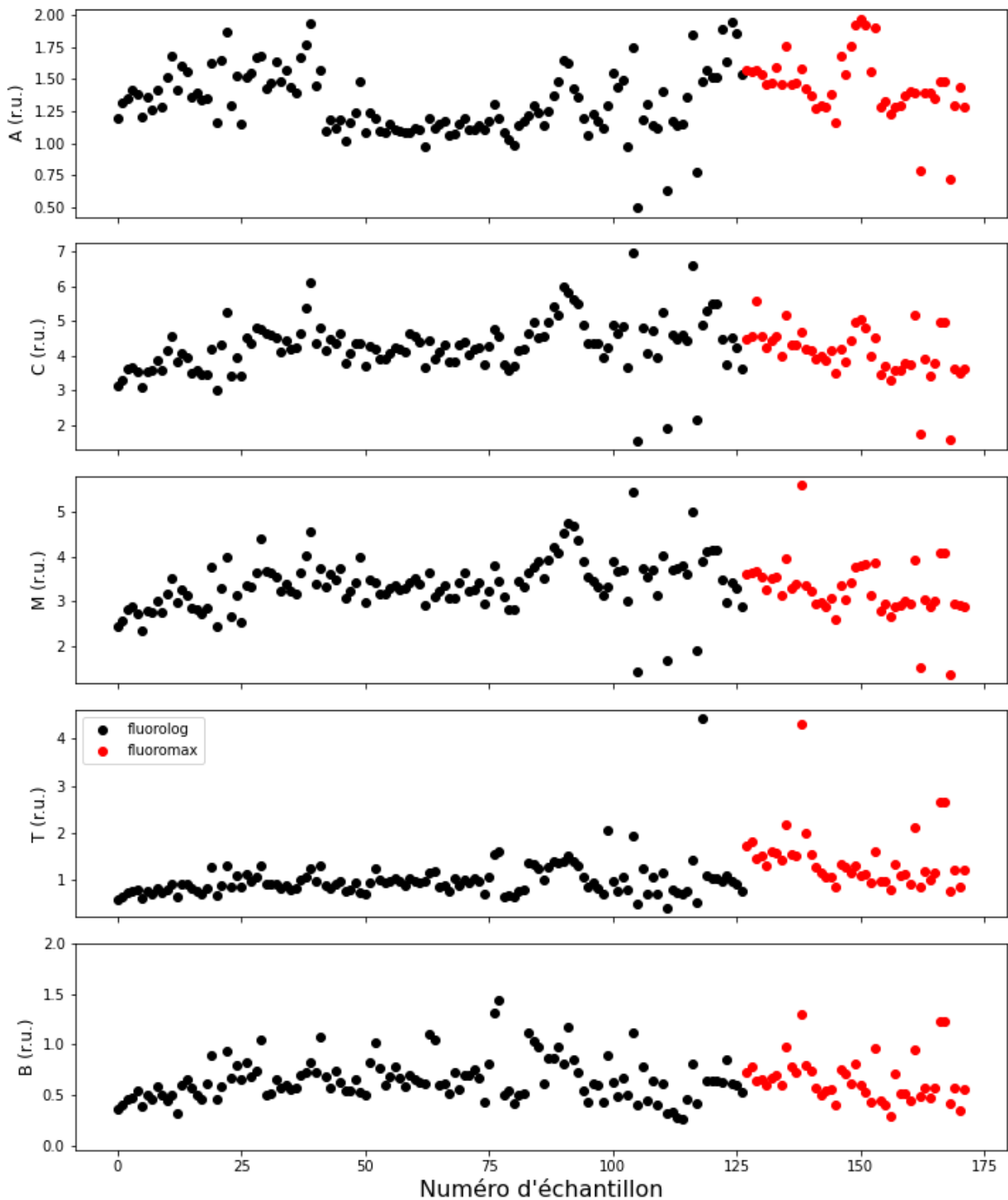


FIGURE 75 – Massifs de fluorescence décrits dans la littérature sur les échantillons collectés pendant le suivi exprimés en *raman unit* (*r.u.*). Les échantillons mesurés par le fluorolog sont présentés en noir et ceux par le fluoromax sont présentés en rouge.

Globalement, les moyennes d'intensité de fluorescence observées sur les différents pics indiquent une prédominance des substances humic-like au sein de la rivière. Les moyennes observées sont de 1,3ru, 4,3ru, 3,4ru, 1,0ru et 0,7ru pour les pics A, C, M, T et B, respectivement. En comparant ces intensités, il apparaît que le rapport entre les pics protein-like

et les pics humic-like permet d'estimer grossièrement la proportion de MOD protéinique de l'ordre de 19%. Ce rapport se retrouve d'ailleurs pour la valeur moyenne de l'indice  $\frac{T}{C}$  calculé précédemment. Concernant les points d'intérêts en amont, tous ces massifs sont observés plus intensément pour les eaux de STEU, et ce malgré des concentrations en COD équivalentes.

L'approche par la méthode *peak picking* est classiquement utilisée pour donner une première vision de la nature de la MOD au sein d'un site. Pour des études plus approfondies, il est nécessaire de mettre en place le suivi de massif propre au système étudié. Le procédé le plus utilisé constitue la troisième méthode mise en place dans le cadre de cette analyse, la méthode PARAFAC.

#### 4.4 Traitement PARAFAC

La troisième méthode d'analyse utilisée sur les MEEF dans ce projet est la méthode PARAFAC. Il s'agit d'un type d'analyse de données multivariées basé sur un algorithme de décomposition trinéaire. Son utilisation pour le traitement des MEEF a été popularisée par STEDMON et BRO (2008) permettant de déterminer le nombre de fluorophores et leur concentration relative pour chaque échantillon présent dans le jeu de données étudié. L'utilisation de cet outil s'est largement répandue pour les analyses de MEEF au cours des dernières années, et ce pour divers environnements (HE et al. 2016; MA, MAO et LI 2021; SCISCENKO et al. 2022).

Pour cette étude, le package matlab *DOMFluor* a été utilisé (MURPHY et al. 2013). Cette solution a été préconisée car déjà développée et utilisée dans de nombreuses études. Cependant, il serait souhaitable dans le futur de mettre à jour cet outil, qui reste perfectible, mais surtout de le transposer sur des logiciels en accès libres (R, python). Des demandes et des publications s'orientent sur ces évolutions, ce qui fait sens dans le cadre de la recherche publique (KRYLOV, DROZDOVA et LABUTIN 2020).

La méthode PARAFAC a tout d'abord été utilisée sur l'ensemble du suivi, soit les 172 échantillons. L'algorithme modélise alors un nombre fixé de fluorophores et leur variation de concentrations pour correspondre à la variabilité présente au sein des différentes MEEF. Les fluorophores ainsi identifiés sont ensuite validés par le biais d'un découpage du jeu de données initial en plusieurs sous-jeux de données. Le modèle est alors testé sur ces nouveaux sous-ensembles, permettant d'estimer la pertinence des fluorophores identifiés sur l'ensemble du jeu de données. Une fois un modèle validé, il est possible d'accéder aux intensités des différents fluorophores identifiés pour chaque échantillon, mais également aux spectres d'émission et d'excitation les caractérisants. Il est également à noter que certains échantillons sont supprimés lors de la réalisation du modèle, car trop différents de l'ensemble du reste des mesures. Le modèle PARAFAC présenté par la suite a ainsi été construit sur 166 échantillons (à partir des 172 collectés).

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission obtenues sont présentées figure 76 page suivante.

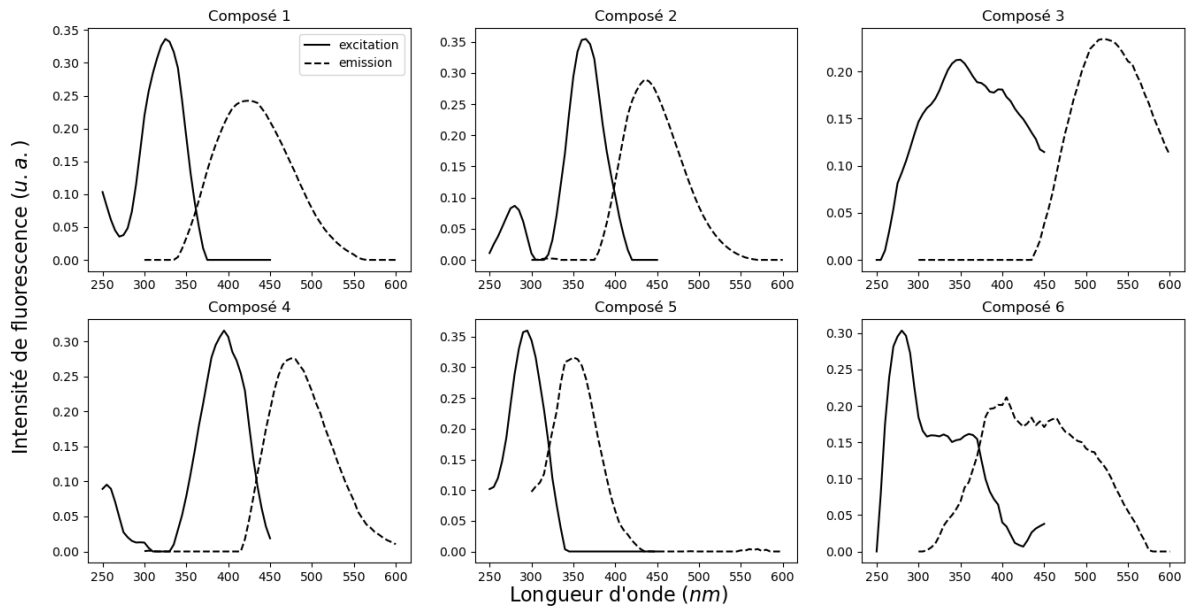


FIGURE 76 – Profils des composés en excitation et en émission issus du modèle PARAFAC global.

En première lecture, parmi ces 6 composés, deux groupes sont identifiables. Les composés 1 à 4 peuvent être classés dans les substances humiques, là où le composé 5 semble davantage d'origine protéinique. Dans l'ensemble, les composés sont relativement bien définis, à l'exception du composé C6, dont le signal d'excitation semble relativement découpé. L'origine de cette forme est probablement un signe de la différence entre les appareils, un important changement d'intensité sur le composé C6 étant observé lors du passage du fluorolog au fluoromax. Les intensités des différents composés sont présentées figure 77 page suivante, avec des différences nettes entre les deux appareils observables sur les composés 3 et 6.

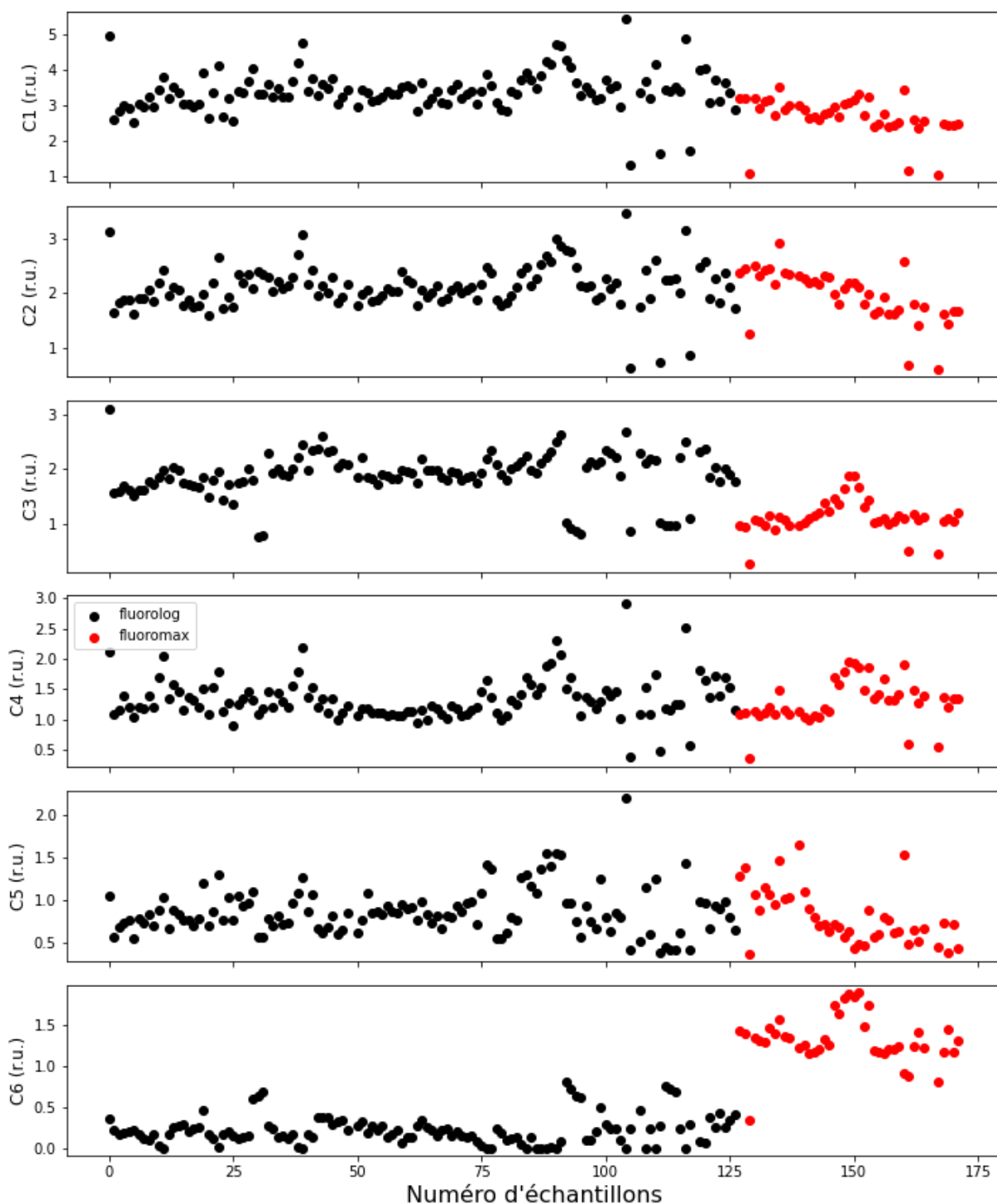


FIGURE 77 – Composés PARAFAC issus des échantillons collectés pendant le suivi. Les échantillons mesurés par le fluorolog sont présentés en noir et ceux par le fluoromax sont présentés en rouge.

Au vu de l'impact des appareillages sur les analyses effectuées, il a été choisi d'établir un modèle uniquement tiré du fluorolog, portant le nombre d'échantillons à 127. Parmi ces 127 échantillons, 3 ont dû être écartés pour pouvoir valider le modèle. Parmi eux, l'échantillon P50, correspondant à une remise en suspension de sédiments réalisée par les opérateurs. La

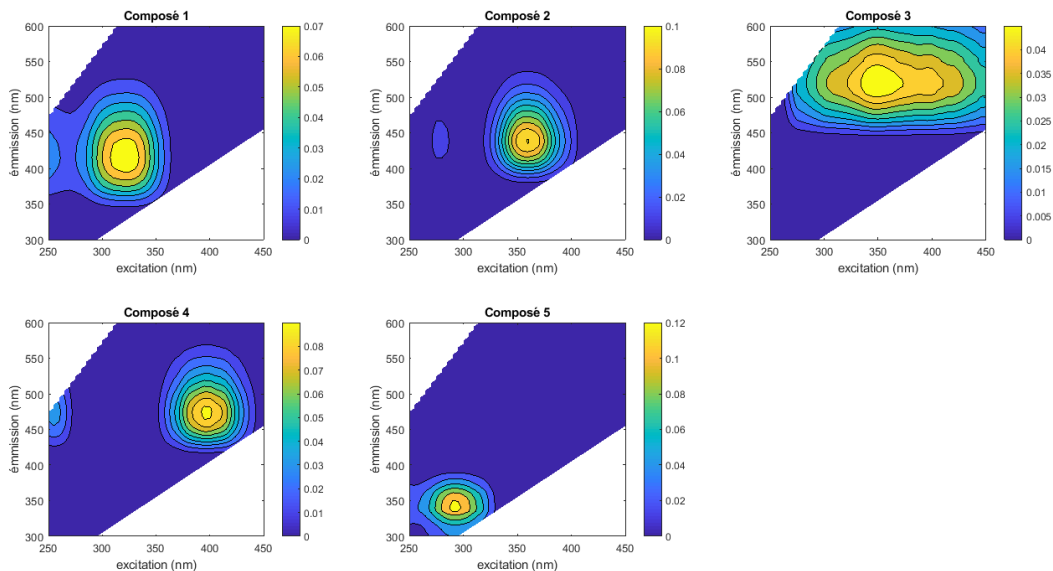


FIGURE 78 – Représentation des composés obtenus par le traitement PARAFAC sur les échantillons analysés à l’aide du fluorolog.

TABLEAU 9 – Maxima d’excitation et d’émission pour les différents composés identifiés avec le modèle PARAFAC.

Composés	excitation (nm)	émission (nm)
c1	325	425
c2	365	435
c3	350	520
c4	395	475
c5	295	350

nature de la MOD observée est alors trop différente pour permettre au modèle de valider les composés obtenus. De la même manière, les échantillons P106 et P112 ont également dû être retirés, correspondant à deux prélèvements réalisés sur le *LdH*. En effet, ce dernier possède une nature de MOD trop différente par rapport à celle observée au sein de la *MR*, et ce malgré les prélèvements réalisés lors des apports de ce dernier.

De manière logique, les 5 premiers composés sont retrouvés sur l’analyse partielle des données, avec des couples de longueur d’onde proches de ceux obtenus sur l’analyse globale (figure 78 & figure 79 page suivante).

Un point intéressant est alors de comparer les composés identifiés par cette approche PARAFAC avec les massifs de fluorescence classiquement utilisés dans la littérature. Cette étape permet alors de vérifier la pertinence des composés identifiés par cette méthodologie par rapport à une classification classique de la fluorescence de la MOD dans un cadre général. Les maxima d’émission et d’excitation des différents composés sont présentés tableau 9.

En observant ces données, les composés c1, c2 et dans une moindre mesure c4 sont glo-

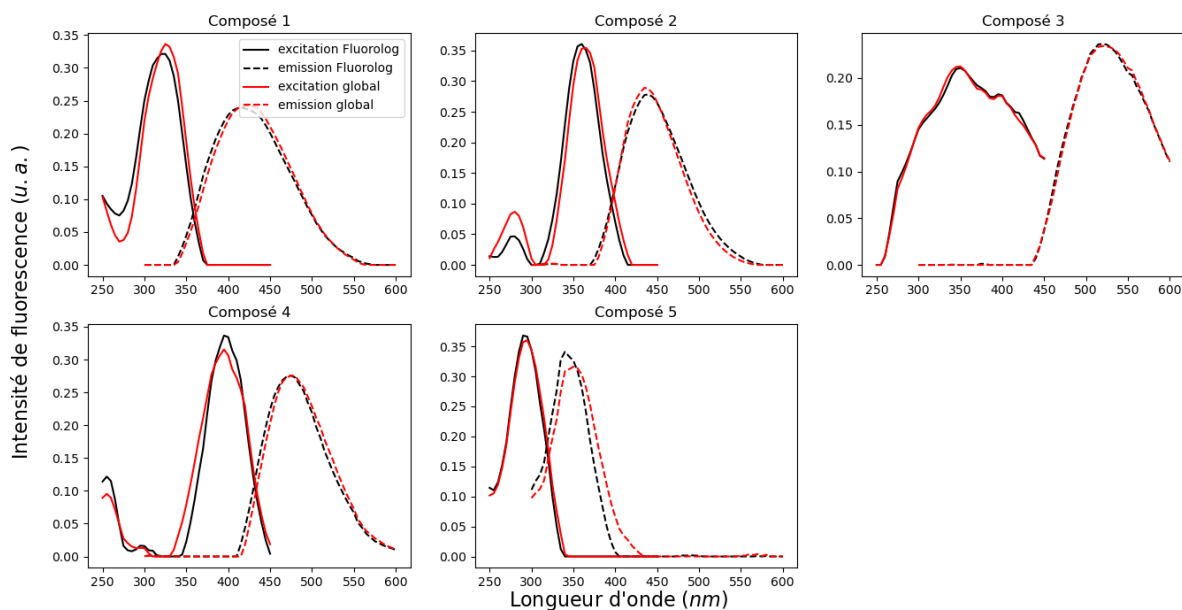


FIGURE 79 – Profils des composés en excitation et en émission issus du modèle PARAFAC, calculés sur les échantillons du fluorolog pour les spectres en noir et en rouge pour le modèle global.

bablement proches des fluorophore M et C, classés comme marine humic-like et humic-like, respectivement, dans la classification de Coble (2014). Les composés c1 et c2 sont les mieux corrélés, avec le composé c1 localisé entre les massifs C et M, et le composé c2 proche du massif C. Le composé c3 est le plus éloigné et se situe vers les grandes longueurs d'onde, soulignant probablement une matière organique plus polycondensée. Pour finir, le composé c5 est plus proche du massif de tryptophan-like.

Afin de confirmer ces rapprochements entre les différents massifs décrits dans la littérature et ceux obtenus par le traitement PARAFAC, il est possible de calculer la matrice de corrélation entre ces deux groupes de composés. Cette matrice est calculée sur l'ensemble des échantillons et est présentée figure 80 page suivante.



A	0.53	0.55	0.28	0.73	0.4
C	0.93	0.95	0.41	0.82	0.66
M	0.96	0.92	0.39	0.77	0.64
T	0.49	0.46	0.3	0.46	0.73
B	0.22	0.2	0.24	0.22	0.49
c1	1	0.94	0.39	0.82	0.68
c2	0.94	1	0.32	0.85	0.66
c3	0.39	0.32	1	0.46	0.48
c4	0.82	0.85	0.46	1	0.73
c5	0.68	0.66	0.48	0.73	1
	c1	c2	c3	c4	c5

FIGURE 80 – Matrice de corrélation entre les composés PARAFAC et les massifs de fluorescence classiquement décrits dans la littérature.

Ainsi, il est possible d'estimer les composés les plus proches entre ces classifications. Comme identifié en observant les longueurs d'onde, les composés M & C sont bien corrélés avec les massifs c1, c2 et c4. De la même manière le composé c5 est bien identifié comme proche d'un type de MOD plus protéinique avec une meilleure corrélation avec le massif T.

Il est également intéressant de noter que les composés c1, c2 et c4 sont fortement corrélés entre eux pour la majorité des cas, avec des corrélations plus faibles néanmoins entre c4 et c1, et entre c4 et c2. Cette grande stabilité entre l'ensemble de ces massifs souligne une constance dans la qualité de la MOD présente sur la MR tout au long du suivi, tout du moins sur les substances humiques. Cela signifie qu'il existe a priori une source de MOD de nature constante pour ce milieu. Il est alors possible de penser aux apports des STEU jalonnant cette rivière,

qui impactent cette dernière sur l'ensemble de l'année avec une qualité constante. L'un des objectifs de l'analyse de ces résultats sera alors d'étudier les faibles variations de ces composés entre eux, afin d'observer des mécanismes plus complexes.

Pour continuer l'analyse des composés générés par le biais de cette analyse PARAFAC, il est possible de les comparer avec une base de données en ligne (*OpenFluor*). Elle permet aux chercheurs de comparer les modèles PARAFAC générés sur différents types d'études ( $n = 248$ ), et de comparer les couples de longueurs d'onde des différents composés obtenus. Ainsi, les 5 composés obtenus pour cette étude ont été également observés sur des études précédentes, avec des fréquences cependant variables. Les composés c3 et c4 ne présentent qu'une seule correspondance au sein de la base de données, avec une congruence de Tucker supérieure à 0,95 pour le composé c3 et supérieure à 0,9 pour le composé c4 qui est le composé le moins bien représenté. Pour les composés c1, c2 et c5, le nombre de correspondances avec une congruence de Tucker supérieures à 0,95 sont respectivement de 5, 4 et 4.

Le composé c1 a donc été observé dans 5 études au sein de la base de données *OpenFluor* (CHEN, KIM, NAM et al. 2016; CHEN, PARK et al. 2018; HAN et al. 2022; LU et al. 2022; SHARMA et al. 2017) dans des milieux divers (stockage d'eau, sols, sédiments océaniques anoxiques, fonte de glacier ou encore eaux noires odorantes (*black odor water*). Ce composé est affilié à des composés humiques marine-like (pic M) par l'ensemble de ces études. Il est également associé pour les milieux non marins à de la MOD humique dégradée par l'activité biologique ce qui est en accord avec la forte activité microbienne présente dans les STEU et la MR. L'étude de LU et al. (2022) identifie par ailleurs ce composé (nommé c5 dans leur étude) à de la MOD issue de la dégradation du phytoplancton par l'activité microbienne. Le composé c2 est présent dans 4 études (AMARAL et al. 2021; WANG et al. 2021; WASSWA, DRISCOLL et ZENG 2022; WÜNSCH, MURPHY et STEDMON 2017), là encore dans divers milieux. Associé à de la MOD humique plutôt allochtone, peu d'informations supplémentaires sont disponibles sur ces composés, à l'exception de l'étude de AMARAL et al. (2021) où il est associé à des eaux usées et des sources agricoles. Le composé c3 a été observé dans l'étude de HONG et al. (2021) noté *Comp2*, pour un écosystème côtier, portant sur les interactions entre la MOD et le cuivre. Il est identifié comme un composé fulvique naturel issu des sols. Le composé c4 est uniquement observé dans l'étude de GRAEBER, TENZIN et al. (2021) sous l'appellation  $C_X$ . Ils précisent que ce massif est rarement observé dans la littérature (KOTHAWALA et al. 2012), et n'émettent pas d'hypothèse sur la nature de ce composé si ce n'est une sensibilité aux zones aphotiques dans les lacs. Pour finir, le composé c5 est identifié dans 5 études (CALDERÓ-PASCUAL et al. 2021; CHEN, KIM, JUNG et al. 2017; COULSON et al. 2022; EDER et al. 2022), principalement dans des fleuves et des eaux de pluie. Il est assimilé à des composés tryptophan-like (de sources microbiennes principalement) mais également à des lixiviats de végétaux supérieurs. Par ailleurs, les études portant sur les pluies indiquent une augmentation de la présence de ce composé suite à des précipitations plus importantes et consécutives (CALDERÓ-PASCUAL et al. 2021; COULSON et al. 2022).

A l'aide de l'analyse PARAFAC, 5 composés ont donc été identifiés et ont pu être comparés

avec la littérature par l'intermédiaire du site *OpenFluor*. Le composé c1 est identifié comme de la MOD humique marine-like, avec comme origine la dégradation du phytoplancton. Bien que fortement corrélé avec le composé c1, le composé c2 est lui moins clairement identifié dans les études précédentes, avec une origine probable des sols agricoles et des eaux usées. Les composés c3 et c4 sont ceux les moins présents au sein de la base de données *OpenFluor*, avec une classification comme substance fulvique pour le composé c3 et pas de détermination franche pour le composé c4. Pour finir le composé c5 est lui classiquement observé comme tryptophan-like, avec des sources réparties entre l'activité microbienne, le lixiviat des végétaux supérieurs et des sensibilités importantes aux pluies. Ce traitement PARAFAC permet alors d'identifier une prédominance de la MO de type humique, provenant des STEU et de la dégradation de la MO autochtones. La présence de substances protéiniques d'origine microbienne est également notée mais avec des signaux plus faibles. L'activité bactérienne en STEU et dans une rivière hypereutrophe qu'est la *MR* n'est pas surprenante mais il est fort probable qu'étant donné la dégradabilité importante des protéines, le composé c5 reste en général minoritaire, voire négligeable.

## 5 Évolution de la qualité de la MOD dans la *Marque Rivière*

### 5.1 Approche globale

À la suite du choix méthodologique de se concentrer sur les échantillons ayant pu être analysés avec le fluorolog, la période temporelle étudiée sur cette approche globale s'étend du 20 avril au 28 juin 2021, avec 6 échantillons supplémentaires sur le début de la seconde campagne, du 18 au 26 octobre 2021. L'objectif de cette première étape est d'identifier des mécanismes présents en lien avec la MOD à partir de la compréhension des autres paramètres mesurés, à savoir les données HF de la sonde multiparamètre mais également les données issues de la chromatographie ionique et du TOC. Pour ce faire, une matrice de corrélation a été tracée à partir de l'ensemble de ces paramètres, permettant d'identifier les grandes tendances de variations (figure 81 page suivante).

Cette matrice, établie à partir des données obtenues sur les prélèvements identifiés par l'OSA, permet une première visualisation des données et de leurs relations. Les cases jaunes présentent les corrélations positives significatives, et à l'inverse les cases bleues les anti-corrélations. Les processus comprenant les paramètres d'intérêt de la MOD seront particulièrement traités ici mais il est clair que certains processus observés précédemment se retrouvent au sein de cette matrice et donc dans les données des prélèvements. Par exemple, la tendance saisonnière identifiée pour le fonctionnement des phosphate et des nitrate se retrouvent ici, avec des corrélations et anti-corrélations cohérentes avec la température et l'oxygène dissous, qui étaient pour les données HF les marqueurs de saisonnalités les plus pertinents. Les relations entre les

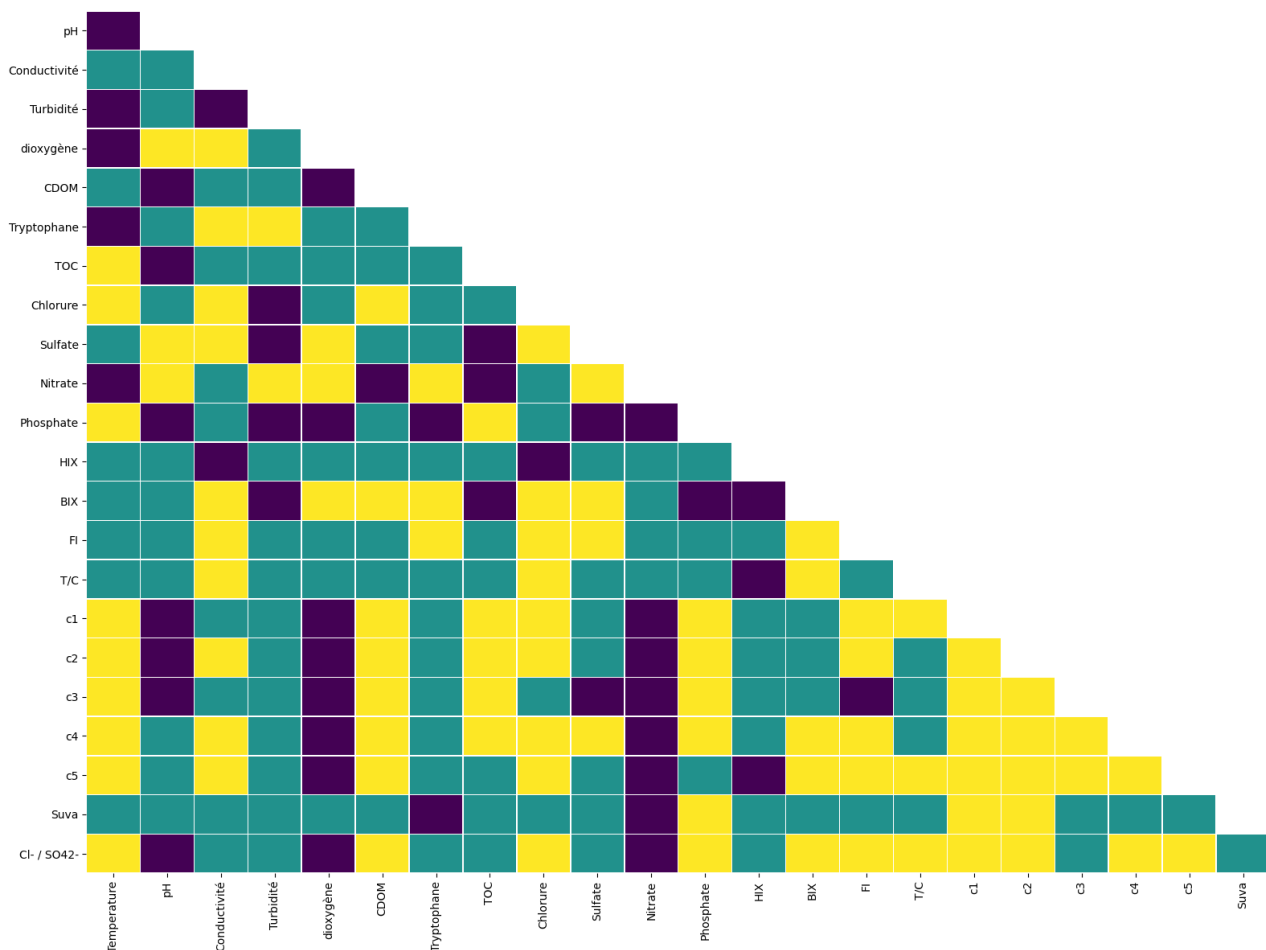


FIGURE 81 – Matrice de corrélation des différents paramètres mesurés sur les échantillons. Les cases jaunes présentent une corrélation supérieure à la valeur seuil du coefficient de spearman significatif, celles en bleu une anti-corrélation supérieure à la valeur seuil. Ici, pour 102 échantillons, la valeur du R critique est fixée à 0,195 ( $\alpha = 0,05$ ).

indices de fluorescence et les composés PARAFAC sont également présentes, avec notamment de bonnes corrélations entre les indicateurs de MOD récente (BIX, FI &  $\frac{T}{C}$ ) et les substances tryptophan-like issues du composé c5.

Malgré la répartition temporelle des échantillons plus faibles que celle des données HF, il est possible d’observer une variation saisonnière au sein des différents composés PARAFAC. La corrélation systématique de ces composés avec la température et leur anti-corrélation avec le dioxygène témoigne de ces tendances. Ces corrélations sont présentées dans le tableau 10.

Tout d’abord, il est intéressant de noter que les différents composés PARAFAC ne répondent pas de la même manière par rapport aux paramètres physicochimiques. Les augmentations

TABLEAU 10 – Corrélation entre les massifs PARAFAC, la température et le dioxygène.

	c1	c2	c3	c4	c5
Température	0,40	0,44	0,22	0,21	0,35
Oxygène dissous	-0,51	-0,46	-0,46	-0,26	-0,23

TABLEAU 11 – Corrélation entre les massifs PARAFAC, la CDOM et le tryptophane.

	c1	c2	c3	c4	c5
CDOM	0,64	0,69	0,58	0,60	0,42
Tryptophane	0,00	0,06	-0,09	0,09	0,13

des teneurs en MOD sur les périodes les plus chaudes confirment les hypothèses énoncées au sein du chapitre 4. À la suite de la forte production primaire des mois de mars – avril, le milieu devient plus chargé en MOD. Cette dernière est par la suite minéralisée par l’activité microbienne, entraînant la chute de la concentration en dioxygène. Les composés c1 et c2, et dans une moindre mesure c3, semblent les plus impactés par ces tendances globales, indiquant possiblement une MOD issue de cette minéralisation.

Le second point soulevé ici est la relation entre les mesures de fluorescence effectuées par la sonde *Manta+35* et les résultats obtenus avec les composés PARAFAC. L’un des objectifs de ce projet a été de tester l’utilisation de sondes de fluorescence en ligne sur la *MR*, et d’observer si ces dernières fournissaient des résultats comparables aux mesures pouvant être effectuées en laboratoire. Il est ici choisi de comparer différents massifs PARAFAC aux données observées par les sondes. Les corrélations obtenues sont présentées tableau 11.

Des différences notoires sont ainsi présentes entre ces deux capteurs de fluorescence vis-à-vis de celles observées sur les échantillons. Le capteur CDOM présente ainsi de très bonnes corrélations avec l’ensembles des composés PARAFAC, avec cependant des valeurs plus faibles pour le composé protéinique c5. A contrario, il apparait une absence de corrélation entre le capteur de tryptophane et les composés PARAFAC. La meilleure corrélation est bien observée avec la MOD protéinique représentée par le composé c5, mais reste très faible. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette absence de relation. La première est la méthode de correction utilisée pour compenser l’effet de la turbidité sur la mesure du tryptophane. Le principe de cette dernière est d’estimer le signal de fluorescence pouvant être masqué par ces matières. Cependant, cette correction n’est pas définie pour des teneurs de turbidité si importantes. Un second point limitant cette corrélation provient du fait que la sonde tryptophane réalise une mesure sur de l’eau non filtrée, prenant au moins partiellement en compte des fluorophores appartenant à la matière organique colloïdale, voire particulière. Ce qui n’est pas le cas en laboratoire où les mesures se font sur eau filtrée à 0,45  $\mu\text{m}$  (BAKER, ELLIOTT et LEAD 2007).

Pour permettre une approche plus globale, une analyse ACP a été effectuée sur ces données. Les variances expliquées et cumulées des premières composantes principales sont présentées tableau 12 page suivante.

Les 8 premières composantes principales permettent alors d’expliquer 92 % de la variabilité globale des données. Les trois premières composantes principales sont les plus importantes, avec respectivement 38, 16 et 14 % de la variabilité expliquée. La répartition des différents paramètres sur les CP1 et CP2 est présentée figure 82 page suivante.

TABLEAU 12 – Variance expliquée et cumulée issue de l'analyse des échantillons.

Composante principale	Variance expliquée (%)	Variance expliquée cumulée (%)
CP1	38	38
CP2	16	53
CP3	14	67
CP4	7	74
CP5	6	80
CP6	5	85
CP7	3	88
CP8	3	92

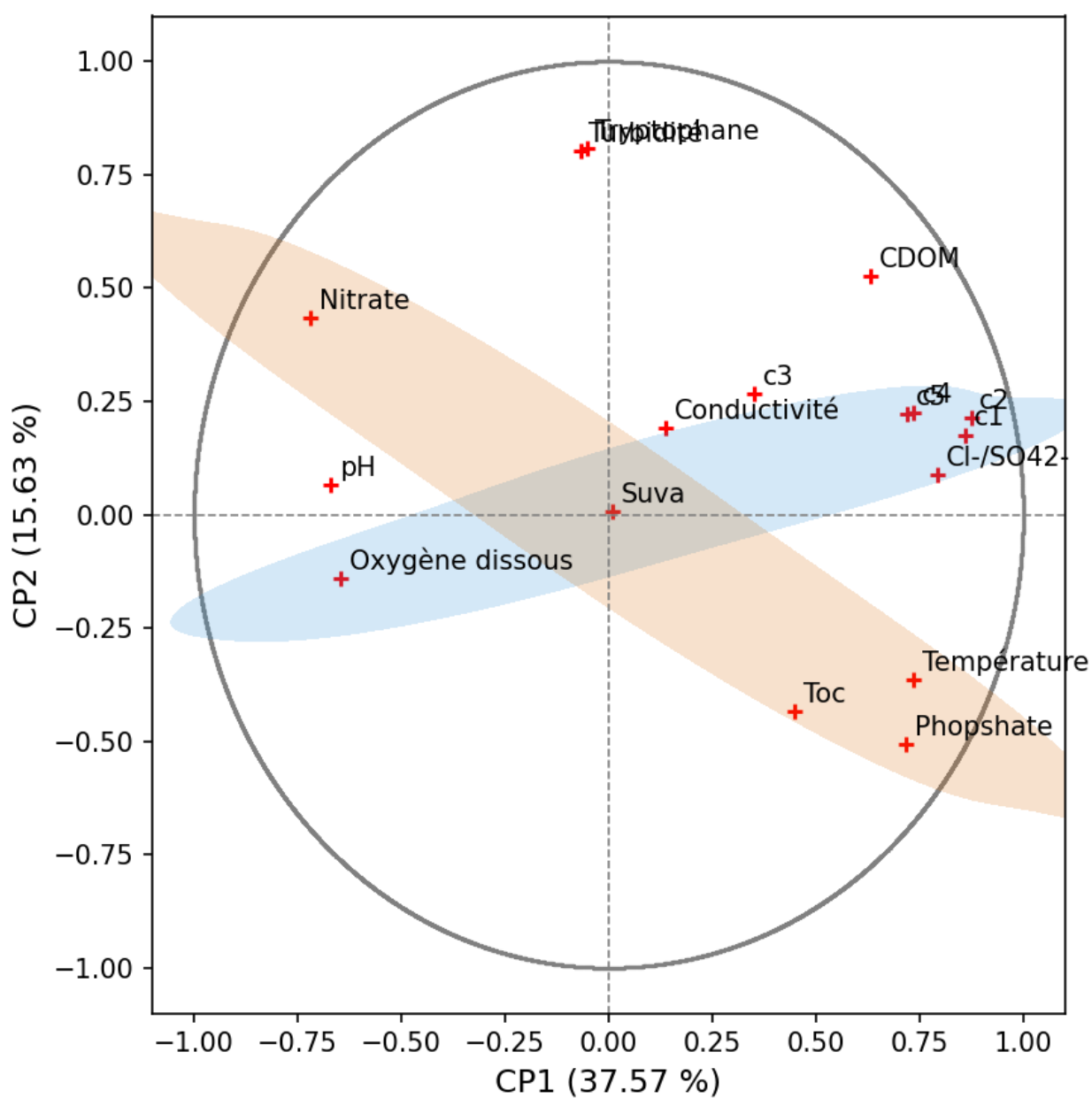


FIGURE 82 – Répartition des paramètres initiaux sur les deux premières composantes principales.

Ces deux premières composantes présentent clairement certains des processus identifiés tout au long de l'analyse du comportement de la *MR*. La première CP regroupe deux de ces phénomènes. Le premier est la relation entre les eaux usées (indiquées par le rapport chlorure / sulfate) et la MOD, représentée par les massifs PARAFAC et la sonde CDOM (zone bleutée). Ces apports sont en effets identifiés comme sources de MO, contribuant de manière importante à la CP1 et de manière plus faible à la CP2. Dans un second temps, les variations saisonnières apparaissent également sur cette CP1 avec la température et les phosphates dont la variations saisonnière a démontrée précédemment (zone orangée) (figure 68 page 150). A l'opposé de ces deux espèces, le dioxygène et le nitrate sont observés avec des valeurs faibles pour la période estivale. Cette CP1 est donc construite sur ces deux processus majeurs, indiquant également une plus forte influence des effets des STEU sur les périodes les plus chaudes.

La seconde CP est quant-à-elle construite principalement sur les épisodes pluvieux marqués par la présence de lessivages importants. Le tryptophane et la turbidité sont donc les deux paramètres constituant principalement ce second axe, avec dans une moindre mesure la CDOM et les nitrates dont les apports agricoles par lessivage ont été décrits précédemment. A noter cependant que l'excellente corrélation entre tryptophane et turbidité laisse penser que la sonde prend en compte également les fluorophores particuliers et/ou que la correction de la turbidité n'est pas assez performante.

Les composantes CP3 et CP4 sont présentées figure 83 page suivante.

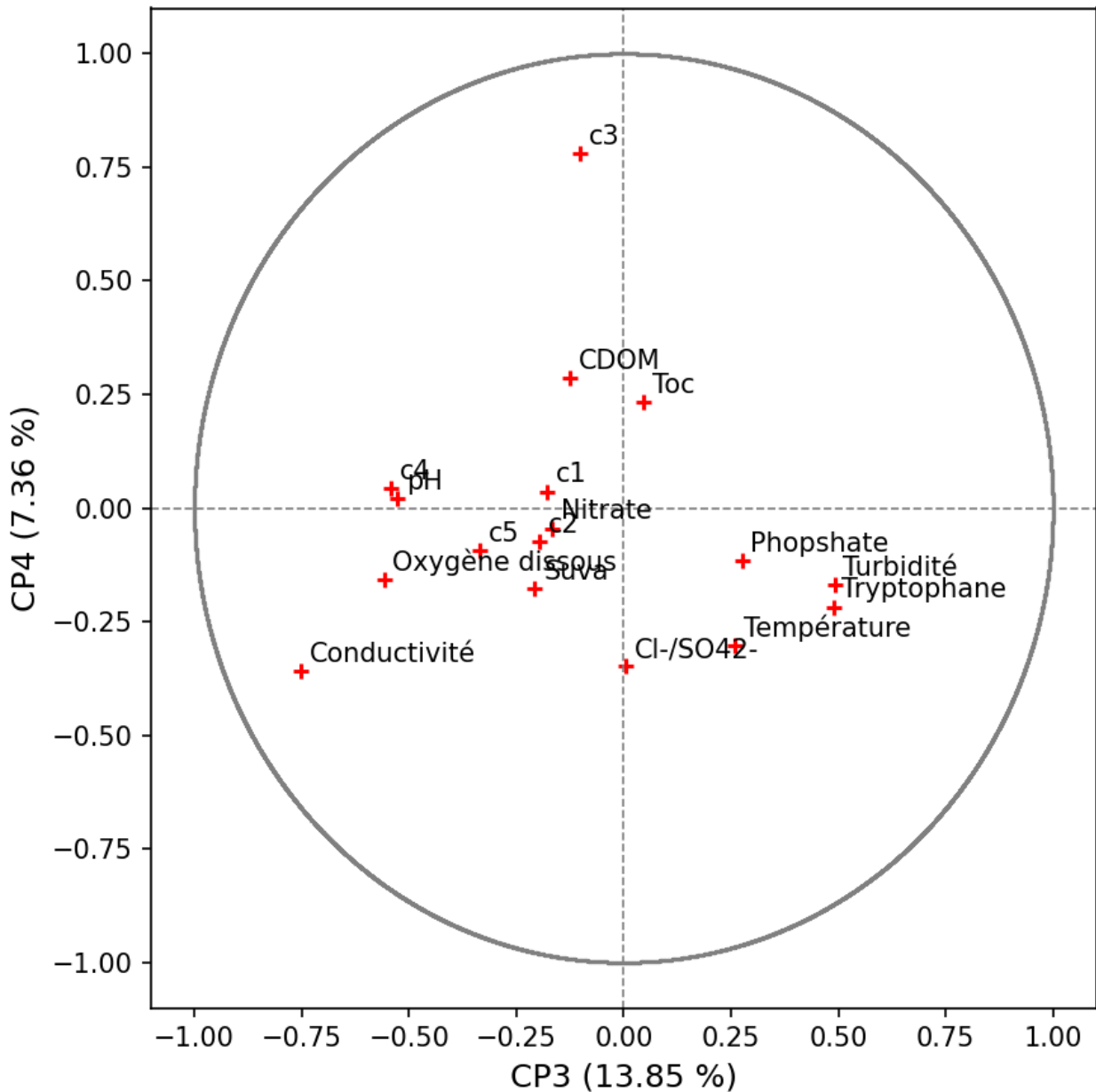


FIGURE 83 – Répartition des paramètres initiaux sur les composantes principales 3 et 4.

La CP3 est construite probablement sur l'opposition entre la conductivité et le couple tryptophane / turbidité, typique des événements pluvieux. Elle diffère de la CP2 par la nature des lessivages observés, plus faibles pour la CP3 d'où la moindre importance de la turbidité et du tryptophane dans la construction de la CP3 par rapport à la CP2. Cette composante présente également une légère opposition apparente entre les composés PARAFAC et les indicateurs saisonniers de la température et du phosphate. De plus, l'indice de présence des eaux usées (le rapport chlorure / sulfate) est situé au centre de cette CP3, et donc totalement décorré de cet axe. Comme il s'agit d'un rapport entre deux ions conservatifs, il est moins sensible à la phase de dilution. La CP4 est quant-à-elle construite en grande majorité sur le composé c3, identifié précédemment comme des substances humiques issues des sols. Aussi, ce composé présente une variabilité propre au sein de ce milieu. Faiblement présente sur la CP3, le composé



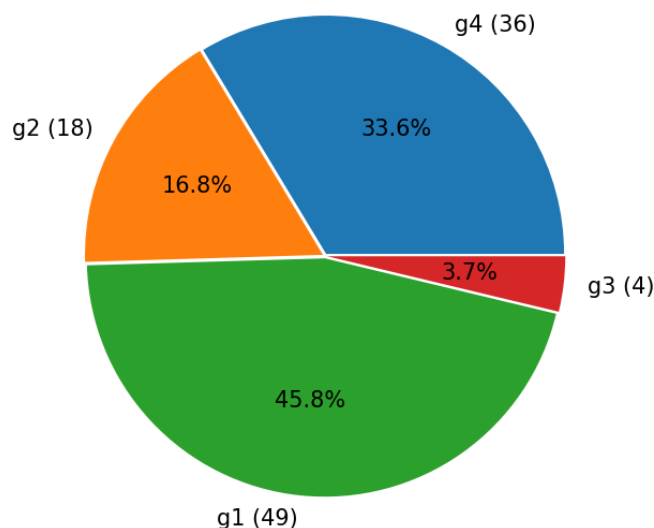


FIGURE 84 – Répartition des échantillons sur les 4 *clusters*.

c3 est légèrement lié aux phénomènes de lessivage identifiés sur la CP2. Plusieurs hypothèses peuvent alors être émises sur la nature de ce composé. Son absence de manière significative sur les CP identifiées comme représentatives de la pluie semble indiquer que les apports de ce composé ne sont pas systématiques à chaque évènement. Ce composé peut sans doute être identifié comme de la MOD allochtone naturelle, notamment par son opposition sur la CP4 avec le rapport chlorure / sulfate et la conductivité.

Pour affiner cette analyse ACP, une analyse par *clustering* est également effectuée, permettant de regrouper les échantillons possédant une majorité de paramètres physico-chimiques proches. Les analyses préliminaires de détermination du nombre de *cluster* optimaux (*elbow method* et *silhouette analysis*) indiquent un regroupement optimum en 4 groupes (figure 84).

En appliquant cette classification en *cluster* aux données issues de l'ACP, il est possible de mieux comprendre à la fois la classification de ce *clustering* mais également les processus analysés lors de l'ACP. La répartition de ces *clusters* est donc présentée à la fois sur une approche temporelle avec le graphique A et selon les CP1 et 3 pour le graphique B (figure 85 page 178).

En dépit d'une variance expliquée plus faible de la CP3 (14 %) par rapport à la CP2 (16 %), il a été choisi de représenter le couple CP1 et CP3 car la CP2 est majoritairement construite sur les échantillons extrêmes en terme de lessivage sur le tryptophane et la turbidité, écrasant les données. Ces tendances sont également observées sur la CP3 mais d'une manière moins prononcée. Ces échantillons constituent d'ailleurs de par leur nature un *cluster* spécifique, à savoir **g3**.

En observant les données sur la figure 85 page 178, la répartition des 3 autres *clusters* s'effectue selon deux axes principaux. Le premier est la séparation entre **g4** et **g1** qui s'identifie de

manière temporelle, avec **g4** comprenant les échantillons de la première partie du suivi jusqu'à la mi-mai. Ensuite, les échantillons appartiennent davantage à **g1**. Ces périodes correspondent également au passage de la période fortement marquée par la photosynthèse, à une période où la dégradation de la matière organique domine. Concernant le *cluster* nommé **g2**, il est identifié comme regroupant les périodes les plus impactées par les eaux usées, chargées en chlorure et MOD. Les effets piston des STEU sont par exemple systématiquement inclus au sein de ce groupe, mais également certains épisodes pluvieux lors de l'arrivée des eaux du *LdH*, ou encore sur le dernier temps sec observé sur cette période. La répartition de ces différents *clusters* sur les CP 1 et 3 (figure 85 page suivante) confirme par ailleurs ces observations temporelles et les déductions sur les natures des axes ACP. **g2** est largement basé sur l'aspect MOD et eaux usées (avec une faible tendance saisonnière), se retrouvant ainsi sur les valeurs importantes de la CP1 et globalement sur les valeurs faibles de la CP3, soit les périodes sans dilution des eaux de pluie. L'opposition des *clusters* **g4** et **g1** est principalement identifiée par l'aspect saisonnier, donc le long de la CP1 et de la diagonale constituée des nitrates, pH et oxygène dissous d'un côté et de la température et des phosphates de l'autre. Il est également intéressant de noter que **g4** est majoritairement regroupé sur les faibles valeurs de la CP3, et donc sur des périodes globalement moins impactées par les pluies que **g1**, qui lui, tend à se situer vers des valeurs positives de CP3.

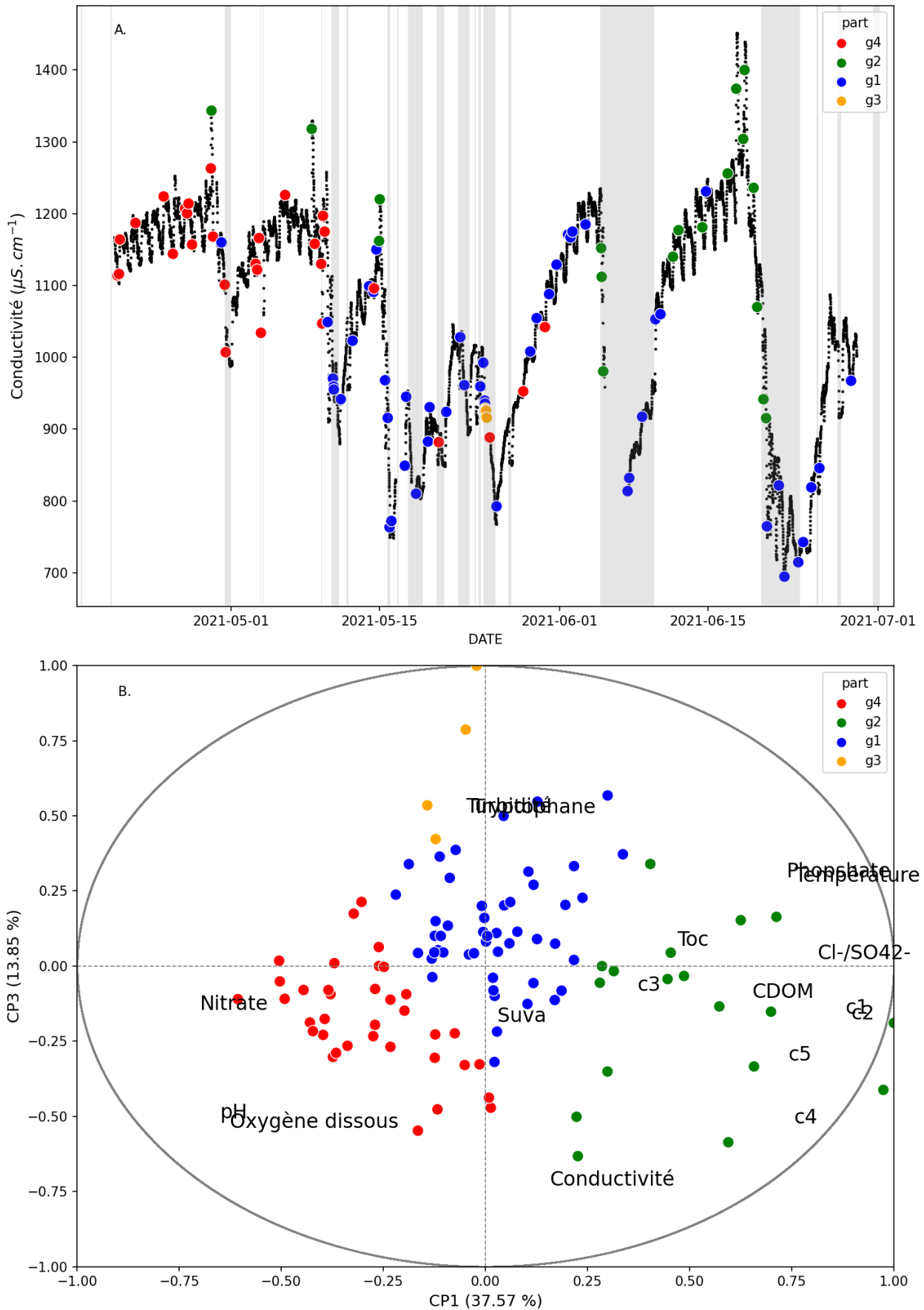


FIGURE 85 – Répartition des différents *clusters* selon un aspect temporel pour le graphique A et sur les composantes principales 1 et 3 pour le graphique B. Les *loadings* des différents paramètres initiaux de l'ACP sont présentés pour information.

Pour conclure sur l'approche globale, deux tendances très nettes ont pu être observées sur la MOD. La première et la plus importante est la prédominance de l'impact des eaux usées sur le système de par l'apport de MO qu'elles entraînent. Cet effet est identifié sur la PC1, avec l'ensemble des composés PARAFAC, à l'exception du composé c3, fortement regroupé avec le rapport chlorure / sulfate. La seconde est une tendance saisonnière observée sur les 3 mois pris en compte par cette analyse, avec la présence de la température et des phosphates dans la construction de la CP1. L'analyse par *clustering* souligne cette tendance avec les *clusters* **g4**, **g1** et **g2** majoritairement construits sur cette évolution temporelle. Les événements pluvieux interviennent ensuite, apportant la variabilité et la dynamique propre à ce site d'étude. Ces événements se construisent de manière simplifiée par un apport brusque d'eaux usées sur les premières heures (effets pistons des STEU), puis d'une dilution du milieu par les eaux de pluies. Lors de cette dilution, différents types de lessivage peuvent être observés, avec des augmentations intenses de la turbidité (CP2 et **g3**) sans être liées à des apports de MOD spécifiques, ou des lessivages plus faibles avec des apports de MOD avec une signature allochtone importante (CP4).

## 5.2 Focus sur les événements pluvieux

Le fonctionnement des pluies et de leurs impacts ont été largement discutés au cours de ce document. Les fluctuations de la MOD au sein de ces événements sont décrits selon deux étapes en commençant par des apports de nature plus autochtones et anthropiques (c1, c2, c4 et c5), pour finir par l'impact du lessivage et des apports plus allochtone (c3). Cependant, il ne s'agit que de règles générales et de nombreux cas particuliers et phénomènes spécifiques peuvent modifier ces effets. Sur les événements pluvieux, de nombreux paramètres sont à prendre en compte lors de leur étude. Parmi eux, l'état de la rivière, la nature des sols (couvert végétal, humidité, topologie) ou encore l'intensité de la pluie.

A l'aide des outils mis en place de manière globale, il est possible d'observer ces phénomènes lors de différents événements. Dans cette partie, deux exemples d'événements pluvieux vont être analysés : le premier entre le 14 et 16 mai 2021 et le second entre le 17 et le 22 juin 2021.

La figure 86 page suivante présente l'évolution de la classification des échantillons au cours de l'événement pluvieux du 14 au 16 mai 2021.

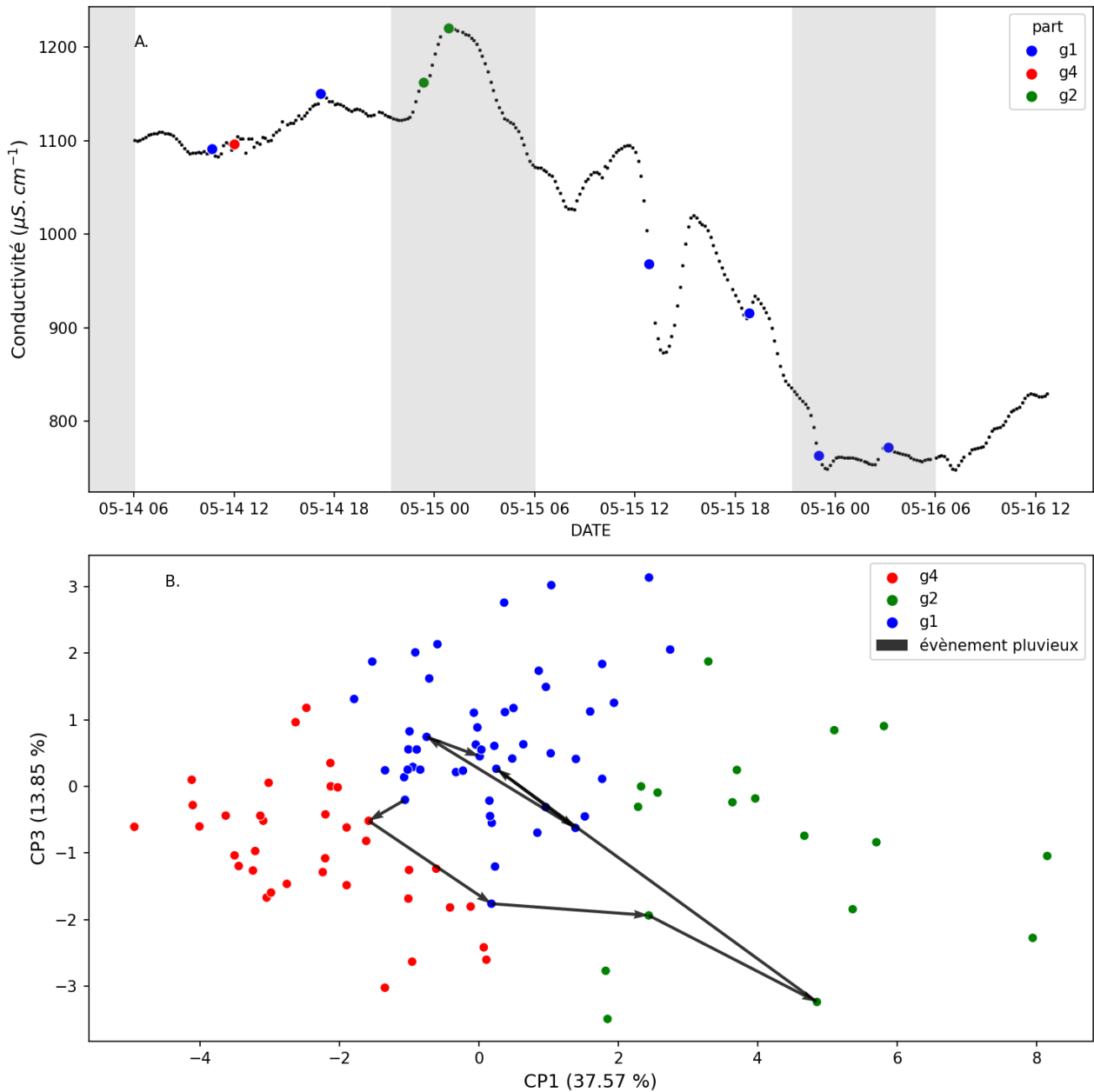


FIGURE 86 – Visualisation de la nature des échantillons collectés via l’OSA lors d’un évènement pluvieux. Le graphique A présente les données temporelles et le graphique B la répartition sur les CP1 et CP3.

Cet évènement est typique et représentatif de l’effet d’une pluie sur la *MR*. Survenu à la mi-mai, il se situe au milieu de la période étudiée par les prélèvements et est donc identifié entre les groupes **g1** et **g4**, comme le montre la classification des trois premiers échantillons sur la période sèche. Lors de la précipitation, un apport de MOD est constaté au niveau de la *MR* par l’effet piston des eaux de STEU (et éventuellement des chasses des DO à proximité), avec l’apparition d’échantillons du groupe **g2**. Une fois ces apports d’eaux usées passés, le milieu est alors dilué par les eaux de pluie. Cette phase de lessivage est alors observée au sein du milieu, notamment avec l’apport de MOD issue des sols, dont la signature de fluorescence est proche de celle du composé c3. Synthétisées au sein de la CP4 et construites sur l’opposition entre le

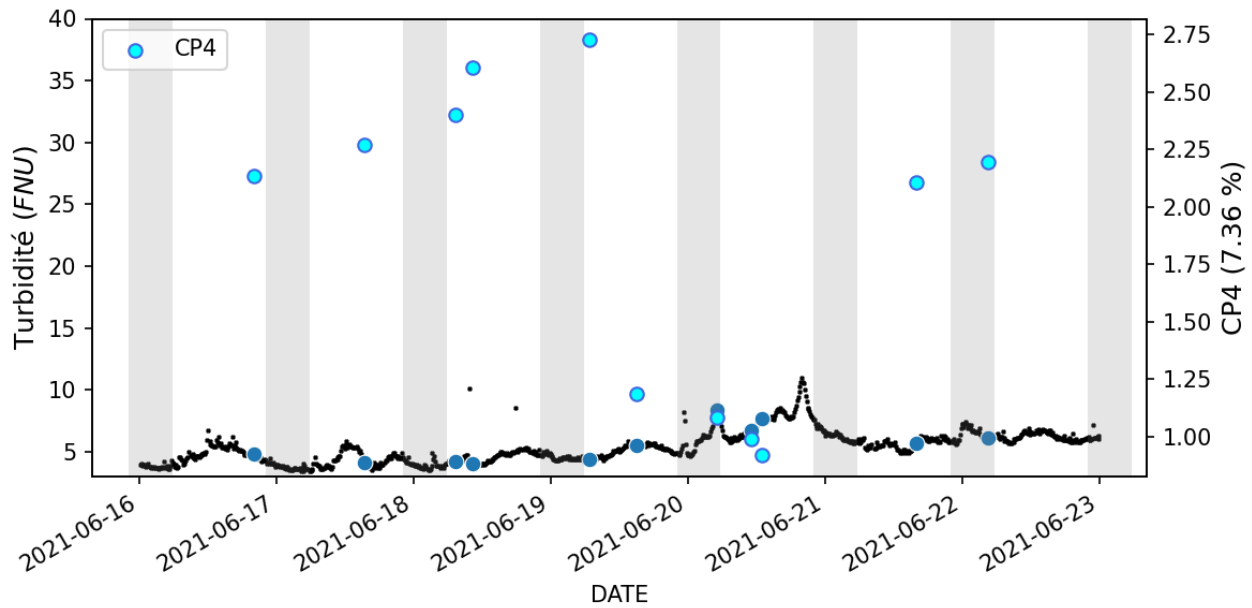


FIGURE 87 – Évolution de la CP4 lors d'un évènement de lessivage.

composé c3 et les apports d'eaux usées, les variations de ces échantillons sur cette période sont représentées en fonction de la turbidité.

Ainsi, ce lessivage présente bien une augmentation de la CP4 (et donc une augmentation du composé c3), observée par le biais de la turbidité. Lors de cette courte période, il existe des apports de MOD par des sources diverses, avec tout d'abord celle corrélée aux eaux usées, puis de la MOD plus humifiée et allochtone avec le lessivage des sols.

Ces phénomènes constituent le fonctionnement « classique » de la *MR* pour la période ayant pu être observée. Le schéma global peut être simplifiée selon trois grandes phases. Les périodes de temps secs tendent à augmenter la proportion d'eaux usées traitées ou non au sein de la rivière, en raison d'apports constants des STEU jalonnant son tracé. Lors des pluies, un fort apport d'une MOD autochtone est observé par les effets pistons de ces STEU, constituant le premier apport important et soudain de MOD. Enfin, une phase de dilution apparaît se combinant avec des phases de lessivage et apportant de la MOD de nature différente.

Cependant et au-delà de ce comportement « classique » de la rivière, les évènements pluvieux peuvent être plus complexes et présenter certaines particularités. Les données HF, et à *fortiori*, le prélèvement optimisé, sont particulièrement adaptées pour le suivi de ces évènements complexes, notamment lorsque de nombreux phénomènes se succèdent rapidement voir se surimposent. Il a été choisi de présenter comme exemple une des pluies les plus importantes ayant pu être à la fois observée (figure 30 page 103) dans son intégralité et échantillonnée : la pluie du 17 au 22 juin 2021. Cette évènement est présenté figure 88 page suivante.

Après une période sèche d'une semaine, cet évènement est constitué de plusieurs précipitations consécutives, de 2 à plus de  $10 \text{ mmh}^{-1}$ . La pluie la plus importante, dans la nuit du 19 juin, entraîne une augmentation de la hauteur d'eau de plus de 50 cm en moins de 3 heures.

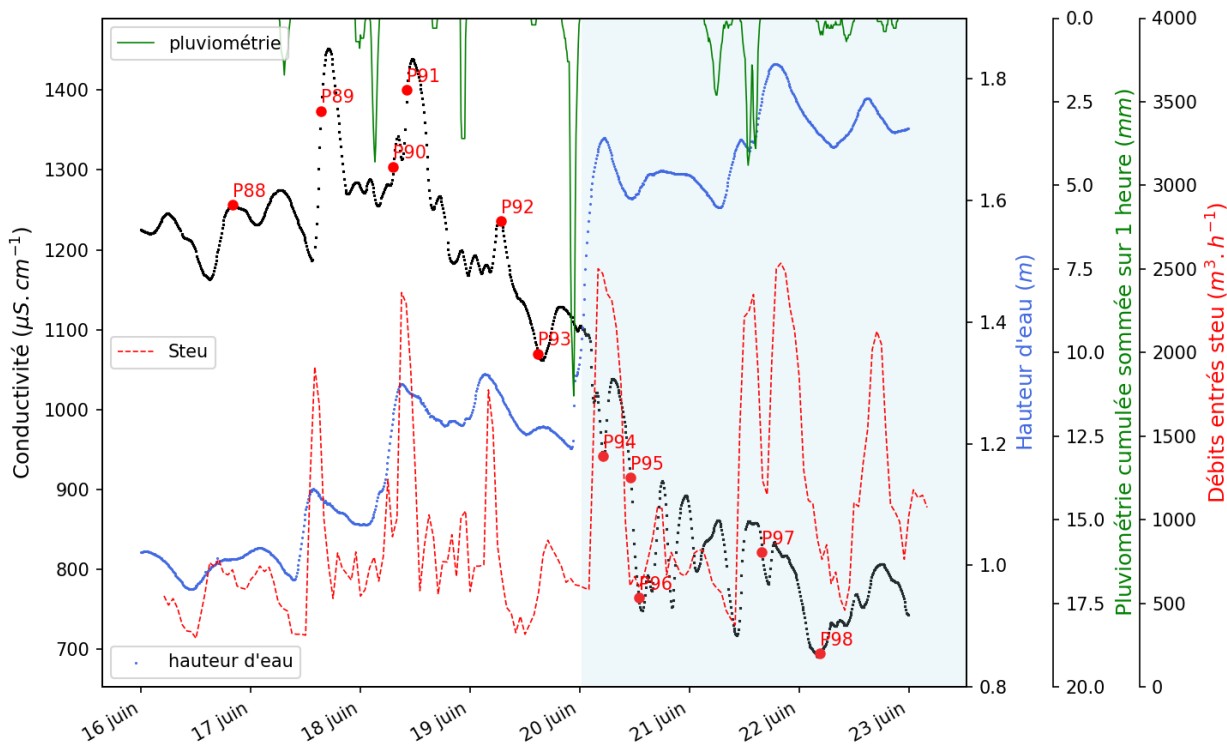


FIGURE 88 – Données haute fréquence de la conductivité pour l'évènement pluvieux du 17 au 22 juin 2021. Les données de hauteur d'eau, de précipitation et les débits de la STEU sont ajoutés pour information. Les prélèvements sont indiqués par les points rouges.

Cette forte dynamique est renforcée à la fois par l'activation des pompes du *LdH* (zone bleutée) et d'une forte augmentation de l'apport de la STEU de *VA* (courbe rouge). La *MR* se retrouve ainsi soumise à de nombreux apports de nature différentes, et il en résulte un signal de conductivité hautement perturbé, construit selon ces régimes d'apports et de dilutions. Une augmentation légère de la turbidité apparaît à la suite de la précipitation du 19 juin, passant d'une ligne de base moyenne de 4 FNU à un maximum de 11 FNU. Le faible lessivage de cet évènement est assimilé 1) au couvert végétal important à cette période de l'année et 2) à un sol particulièrement sec ne permettant pas un arrachage important de particules.

Sur cette période, l'OSA a collecté 11 prélèvements, nommés de P88 à P98. Ils sont répartis de la période sèche, en passant par les effets pistons initiaux sur les premières augmentations des débits de la STEU, jusqu'au maximum de dilution de la *MR*. Leur disposition permet de suivre l'évolution de la qualité de la MOD tout au long de cet évènement complexe.

La première particularité de cet évènement est sa localisation temporelle, au milieu du mois de juin, période chaude avec un étiage prononcé. L'effet de concentration de substances se retrouve avec la signature des eaux usées, et est par ailleurs identifiée par le *cluster g2*. Lors de l'arrivée de la précipitation, la signature des eaux usées va peu à peu s'estomper par dilution avec les eaux de pluie. Malgré la forte proximité des composés PARAFAC c1, c2, c4 et c5 en terme de tendance, qui regroupent de la MOD autochtone plus ou moins humifiées, leurs concentrations vont divergées avec cet évènement. Un exemple est représenté figure 89 page suivante avec les composés c1 et c5.

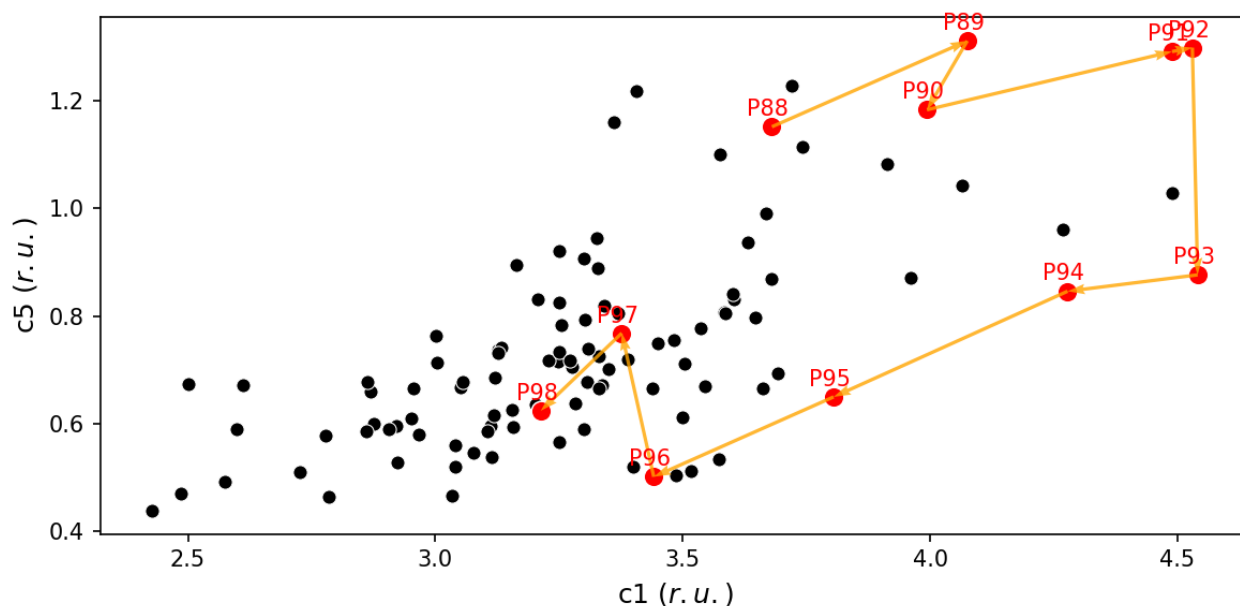


FIGURE 89 – Évolution des concentrations des massifs c1 et c5 au cours de l'évènement pluvieux.

Pour simplifier le fonctionnement de cet évènement, il est tout d'abord possible de considérer que la dilution de la *MR* par les eaux de pluies ne s'observe qu'à partir de l'échantillon P92, les échantillons précédents étant représentatifs du temps secs (P88) et de l'effet piston des STEU (P89, P90 et P91). En observant les concentrations des massifs c1 et c5, il apparaît qu'ils ne réagissent pas de la même manière à la dilution. En effet, la MOD la plus récente (c5) diminue dès le début de la dilution. A l'inverse, le composé c1 reste relativement important sur les deux échantillons suivants, avant de finir par diminuer également. L'hypothèse pouvant être énoncé ici est que la MOD récente et protéinique est un bon traceur des eaux de STEU et qu'elle suit l'évolution des rejets. Comme cette MOD est davantage biodisponible, il est possible qu'elle soit rapidement dégradée par le milieu, la *MR* étant hautement trophique. A l'inverse, les composés plus humiques sont plus résilients et peuvent être issus de la dégradation de la MOD par l'activité biologique. Les valeurs importantes de c1 seraient alors issues de la dégradation de la MO biodisponible introduite par le début des pluies. Comme cette dernière provient au moins en partie des diverses STEU jalonnant la *MR* en amont, seuls les composés réfractaires sont visibles en aval, les autres ayant été dégradés. Le composé c1 était, pour rappel, bien décrit comme issu de la dégradation biologique de la MOD par l'activité biologique. De plus, il s'agit du composé le plus anti-corrélé avec le dioxygène, marquant la présence de ce composé lors de la consommation de l'oxygène dissous dans le milieu.

Malgré la répartition optimisée des échantillons et les nombreux paramètres suivis, certaines périodes restent difficiles à interpréter. Au cours de cet évènement, les échantillons P93 à P96 présentent une signature particulière, notamment vis-à-vis du composé c3 avec des concentrations très faibles. A l'exception de l'échantillon P93, ces derniers se situent lors de l'arrivée de la pluie la plus importante. Ces chutes de concentrations brutales pour le composé c3 ont été également observées lors d'une pluie similaire entre le 5 et le 12 mai 2021. Au total, 6 échan-



tillons présentent ces particularités, uniquement en temps de pluie et après un premier temps de dilution. Sur ces 6 échantillons, certains des indices de fluorescence présentent également de fortes différences avec les valeurs moyennes observées sur la rivière, et notamment sur l'indice des précurseurs de la MOD, l'indice FI. Pour l'ensemble de ces échantillons, les valeurs de FI augmentent fortement atteignant des valeurs proches de 2,2 r u et indiquant des précurseurs microbiens importants. Cependant, les autres indices ne confirment pas cette tendance, avec des valeurs faibles de BIX (soit de la matière organique relativement ancienne) et élevées de HIX (humification de la MOD).

Malgré la batterie de paramètres disponibles dans cette étude, il est encore difficile de comprendre toutes les modifications observées de la MOD. A partir de ces deux événements pluvieux, il semble qu'au cours de la dilution de l'eau de la *MR* une MOD à la fois ancienne et fortement humifiée à partir de précurseurs microbiens soit observée dans le milieu, et cela en réduisant fortement la signature du composé c3. Il reste cependant difficile de statuer de manière certaine sur la nature de ces processus et de leurs impacts. Une hypothèse pouvant être cependant évoquée est celle de la remise en suspension de sédiments. En effet, cette signature spécifique a également été retrouvée sur l'une des 3 remises en suspension manuelle effectuée au cours de ce suivi. Cependant, les deux autres remises en suspension ne permettent pas de discriminer de manière claire cette tendance pour l'un, et n'est pas observable pour l'autre, le prélèvement P50 ayant été supprimé lors de l'établissement du modèle PARAFAC.

## 6 Conclusion

Par le biais des données HF et de l'algorithme de prélèvement « OSA », des échantillons ont été collectés sur des périodes spécifiques tout au long d'une campagne de suivi d'un an sur la *MR*. Sur ces prélèvements, différentes analyses ont été réalisées pour approfondir la compréhension de ce milieu, notamment vis-à-vis de la MOD.

La stratégie de prélèvement a permis d'étudier à la fois les processus saisonniers avec une approche plutôt long terme, mais également de venir observer l'impact sur le système de phénomènes plus court terme, et notamment provenant des infrastructures urbaines. Les analyses effectuées sur les anions par exemple ont pu montrer une évolution saisonnière des nutriments présents avec des teneurs en nitrates plus importantes en période hivernales. Durant la période estivale, ces nitrates sont consommés et des épisodes d'hypoxie liées au caractère hyper-eutrophe de la rivière ont mis en évidence un relargage du phosphate sédimentaire.

Les analyses effectuées sur la MOD ont permis de mettre en lumière différents types de matière organique et des évolutions spécifiques, notamment par le biais de l'analyse de la fluorescence moléculaire. Tout d'abord, il est clair que les composés majoritairement associés aux substances humic-like et marine humic-like prédominent. Ils sont liés à des signatures de types plutôt allochtone et anthropique. Un seul composé proprement assimilé aux substances protéiniques a pu être observé avec le composé c5, ce dernier possédant les « concentrations »

les plus faibles. Il a pu également être montré, en comparant les données de la MOD avec les données HF notamment, la prédominance de l'impact des eaux usées sur le milieu et leur contribution majoritaire à la quantité de MOD présente dans le milieu. En plus de ces eaux usées, des phénomènes saisonniers et l'impact des pluies ont également été identifiés.

La *MR* est un site d'étude particulier, avec une alimentation en eau majoritairement issue du lessivage des sols et des ouvrages urbains (STEU, DO et bassins de rétention). De par sa petite taille par rapport à son bassin versant et son taux d'urbanisation, elle est très réactive aux perturbations naturelles et anthropiques. Les évolutions de la qualité de l'eau sont de fait importants pour de nombreux paramètres, et notamment les nutriments et la matière organique dissoute. Généralement, les événements pluvieux modifient la distribution de type de MOD en l'espace de quelques heures, avant un retour à un état « stationnaire » au bout de quelques jours. La nature hypereutrophe du milieu semble entraîner une consommation rapide de la MOD biodisponible, résultant de la prédominance des substances humiques issues de la dégradation de la MO allochtone mais également celle issue des rejets de STEU. Il reste cependant important de noter que, malgré leur fort impact sur le milieu, les eaux de STEU semblent en moyenne relativement bien traitées sur la *MR*. La MO observée est en grande partie humique déjà dégradée, avec de faibles taux de tryptophane que cela soit dans la rivière ou sur le rejet de la STEU de *VA*.



# Conclusion générale et perspectives

Les écosystèmes aquatiques sont en constante évolution avec des apports et des processus qui se surimposent, rendant les interprétations complexes. Comprendre le fonctionnement d'une rivière ne peut donc pas se limiter à prélever ponctuellement quelques échantillons par temps sec et par temps de pluie en fonction des saisons. Au cours de cette thèse, de nouvelles méthodologies ont été développées afin d'effectuer un suivi pertinent de la qualité de la matière organique au sein d'un cours d'eau. Une approche combinant la mesure *en ligne* à haute fréquence et la réalisation d'analyses sur des échantillons collectés de manière optimisée a été mise en place. L'association de ces deux méthodes a permis de mieux comprendre le fonctionnement dynamique global du sujet d'étude (la *Marque Rivière à Hem*), tout en apportant une meilleure compréhension sur les origines de la matière organique dissoute.

La première partie de ces travaux a été axée sur le développement d'une stratégie opérationnelle innovante et adaptée au suivi de milieux dynamiques. L'approche choisie a été de concevoir un laboratoire mobile pouvant être déployé directement sur le site d'étude. Ce type de structure permet l'installation de divers appareils sur le terrain afin de réaliser des expérimentations plus avancées que la mesure strictement *in situ*. Entièrement conçu et construit pour ce projet, ce laboratoire a permis la réalisation de mesure haute fréquence en ligne ainsi que le pilotage d'un préleveur automatique. Cette solution se veut être la plus autonome possible et des travaux d'automatisation ont été réalisés dans ce sens, avec des modules de gestions d'erreurs, d'envois de données sur serveur, mais également des interfaces graphiques permettant aux opérateurs de mieux suivre le bon fonctionnement du laboratoire.

Le retour d'expertise sur la mesure en ligne a prouvé la pertinence de la stratégie opérationnelle mise en place. Il a également permis de mettre en lumière de nombreuses pistes d'améliorations et des recommandations pour la réalisation de ce type de suivi. Le premier conseil serait la mise en place d'un suivi métrologique précis et encadré. Cela nécessite une bonne connaissance des capteurs déployés et de leur dérive au sein du milieu étudié, mais également la prise en compte du temps et des moyens nécessaires à ce type de suivi. Il est en effet évident qu'il ne peut pas être mis en place en routine sans un suivi quotidien. Le second conseil concerne la traçabilité des actions réalisées dans le laboratoire mobile. Cela nécessite également le développement d'outils adaptés, permettant de consigner les différentes interventions des opérateurs ainsi que l'heure précise de ces dernières. La mise en place du fichier « log » au cours de ma thèse a en partie permis de remplir ce rôle mais des améliorations restent à envisager, notamment pour le rendre plus accessible aux différents opérateurs amenés à travailler sur le site. Le troisième conseil consiste en la mise en place d'une *check list* regroupant l'ensemble des actions à mener lors d'une intervention sur le site d'étude, afin d'homogénéiser les actions effectuées, mais également de conserver les bonnes pratiques mises en place par les opérateurs précédents.

Sur le LM du LASIRE en particulier, des améliorations matérielles sont également à en-

visager, l'outil étant toujours relativement jeune et en cours de développement. Bien que ces évolutions seront majoritairement dépendantes du type d'expérimentations envisagées, certaines pistes peuvent d'ores et déjà être évoquées. Parmi elles, la mise en place d'un circuit d'eau filtrée pour travailler directement sur la fraction dissoute, un système de réfrigération pour améliorer la conservation des échantillons au sein du LM, ou encore une amélioration du système de transmission des données et de communication du LM.

La seconde partie des travaux de cette thèse a porté sur l'étude du fonctionnement de la *Marque Rivière* avec une approche haute fréquence. A l'aide d'une sonde multiparamètre permettant le suivi de 7 paramètres (température, pH, conductivité, turbidité, dioxygène dissous, CDOM et tryptophane), des mesures ont été effectuées pendant une année avec une période de 10 minutes, permettant de suivre l'évolution du milieu de la saison aux phénomènes horaires. L'analyse des séries chronologiques obtenues a permis de mettre en évidence les grands processus et événements agissant sur le fonctionnement de cette rivière, mais également sur les différentes temporalités des impacts. Plus particulièrement, les impacts de différents événements pluvieux ont été étudiés, avec des différences notables en terme d'effet entre les pluies intenses de la période estivale et les pluies hivernales. Les événements estivaux ont un impact bien plus rapide et intense, entraînant de fortes périodes d'hypoxies pouvant atteindre l'anoxie de par l'apport de MO. L'influence de certains ouvrages liés au petit cycle de l'eau en amont du site d'études a également pu être mise en évidence sur la qualité et la quantité de l'eau de la *MR*. Parmi eux, la STEU de *Villeneuve d'Ascq* influe sur de nombreux paramètres physico-chimiques de la rivière et notamment lors des temps secs. La mesure haute fréquence a aussi permis d'observer des événements brefs spécifiques liés à ces structures, comme les rejets du *Lac du Héron* ou « l'effet piston » des eaux de STEU consécutif à la mise en charge des réseaux par temps de pluie.

La dernière partie de ces travaux de thèse s'est concentrée sur l'analyse des données obtenues après analyse des échantillons collectés avec le laboratoire mobile, mais également à partir des campagnes de prélèvements en amont. A l'aide de nombreuses techniques analytiques, il a été possible de caractériser plusieurs types de MOD au sein de la *MR*. Des types de MOD ont ainsi pu être associés à des sources spécifiques pour le milieu : lessivage des sols, apports par les sédiments, les ouvrages de gestion des eaux (STEU, bassin de rétention et fossés) et les rejets d'eaux usées peu ou pas traitées. La caractérisation haute fréquence a permis de contextualiser ces prélèvements à des états connus de la rivière, facilitant leur interprétation. La répartition optimisée des échantillons par le système OSA nécessite une plus grande finesse d'analyse, en raison de l'hétérogénéité de la répartition des prélèvements, mais renseigne sur des périodes brèves et propres au système (effet piston des STEU, lessivages, remises en suspension...). Des catégories de comportements ont ainsi pu être identifiées de manière plus ou moins précise, représentant les transitions entre temps sec et temps de pluie.

La grande quantité de données générée par ce suivi nécessite cependant un travail exploratoire important qu'il sera intéressant de poursuivre et d'améliorer par la suite. Plusieurs méthodologies de traitements de données ont été identifiées comme potentiellement pertinentes

au cours des différents chapitres, de la reconstruction des données haute fréquence aux analyses de fréquences, mais également le traitement des données HPLC-SEC n'ayant pas pu être finalisé dans le cadre de ce suivi. Il n'a malheureusement pas été choisi au cours de ce projet de mettre l'accent sur le développement analytique de la MODF en particulier, et les méthodes actuelles ont pu montrer quelques limitations, en plus des nombreuses difficultés techniques rencontrées. Ces pistes d'améliorations seraient donc à explorer au cours de futurs projets. De plus, des investigations supplémentaires sur l'aspect spatial apporteraient sans aucun doute davantage de compréhension et de maîtrise du fonctionnement du milieu, même si elles nécessiteraient davantage de moyens. Ce point important est en cours de réflexion et de mise en œuvre dans le cadre du projet européen *Life-Rubies*, avec une application sur la *Deûle Rivière*.

Enfin, cette thèse a montré l'importance de la représentativité de la mesure et de l'échantillonnage pour suivre des milieux aussi complexes et dynamiques que sont les rivières. La multiplicité des processus s'y déroulant, avec des spatio-temporalités différentes, rendent la compréhension du fonctionnement de ces milieux ardue. Malheureusement, et à l'instar du défi climatique auquel l'Humanité est confrontée, il est nécessaire de mettre en place des moyens adaptés à la complexité du problème étudié. Il ne sera en effet pas possible d'envisager des solutions durables et efficaces sans comprendre le fonctionnement de ces environnements. La ressource en eau sera probablement l'une des grandes sources de tensions écologiques, politiques ou encore économiques à l'échelle mondiale. La préserver et la gérer au mieux et le plus tôt possible sont devenues des priorités absolues.



## Glossaire

- ACP** Analyse en Composantes Principales. 95, 125, 128, 130–136, 171, 175, 176
- AEAP** Agence de l'Eau Artois-Picardie. 59, 99
- AF** acides fulviques. 31, 48
- AH** acides humiques. 31, 48
- C<sub>org</sub>* carbone organique. 26, 31
- CC** changement climatique. 26
- CES** chromatographie d'exclusion stérique. 35
- CI** conversion interne. 37, 39
- CIS** croisement inter-système. 37, 39
- COD** carbone organique dissous. 26, 28, 53, 76, 151, 152, 158, 162
- COT** carbone organique total. 31
- CP** « composante principale ». 125, 126, 129, 130, 132, 133, 135, 137, 173, 175, 176
- DBO** demande biologique en oxygène. 52, 53
- DCE** directive-cadre sur l'eau. 58, 137, 138, 148, 149, 151, 152
- DCO** demande chimique en oxygène. 52
- DO** déversoir d'orages. 112, 116, 179, 184
- HF** haute fréquence. 57, 58, 62, 63, 65–67, 81, 83, 95, 99, 126, 138, 140, 144, 146, 169, 170, 180, 183, 184
- LASIRE** LAboratoire de Spectroscopie pour les Intéractions, la Réactivité et l'Environnement. 60, 186
- LdH** *Lac du Héron*. 58, 66, 102, 118, 119, 146, 147, 150, 153, 158, 165, 176, 181
- LM** laboratoire mobile. 59, 60, 62, 64–66, 81, 84, 102–104, 112, 118, 134, 137, 144, 150, 152, 157, 158, 186, 187
- MEEF** matrices d'excitation-émission de fluorescence. 38, 45, 46, 49, 50, 77, 78, 82, 154–157, 160, 162
- MEL** Métropole Européenne de Lille. 58, 66, 102, 150
- MO** matière organique. 21, 22, 25, 27–30, 32–35, 51–54, 57, 74, 81, 116, 118, 119, 122–124, 131, 132, 136, 139, 152, 156, 157, 169, 173, 178, 182, 184, 187
- MOD** matière organique dissoute. 22, 25–35, 44–48, 51–55, 57, 65, 66, 68, 74, 76, 78, 81, 99, 100, 122, 128, 129, 131, 133, 137, 139, 140, 143, 144, 149, 151–153, 156–158, 160, 162, 165, 167–171, 173, 175, 176, 178–184, 187
- MODC** matière organique dissoute chromophorique. 34



**MODF** matière organique dissoute fluorescente. 22, 34, 51, 188

**MON** matière organique naturelle. 53, 118, 119

**MOP** matière organique particulaire. 25, 48

**MR** *Marque Rivière*. 22, 55, 57–59, 64, 65, 77, 78, 81, 99–102, 105, 116, 118, 121, 124, 125, 127, 130, 136, 138–140, 144, 145, 147, 151, 152, 157, 158, 165, 167–169, 171, 173, 179–184, 187

**PARAFAC** *parralel factor analysis*. 17, 45, 49, 50, 52, 82, 155, 160, 162, 164–171, 173, 174, 178, 181, 183

**RMN** Résonance Magnétique Nucléaire. 33

**SH** substances humiques. 30, 31, 47, 48, 51–54

**SNH** substances non humiques. 30, 31

**STEU** station d'épuration des eaux usées. 16, 29, 52, 58, 59, 66, 101–103, 109, 115–119, 121–124, 127, 129, 130, 139, 145–147, 150, 153, 157, 158, 162, 167–169, 173, 176, 178–182, 184, 187

**SUMO** SUivi de la Matière Organique dans les masses d'eau continentale. 59

**VA** *Villeneuve d'Ascq*. 58, 66, 102–105, 109, 115, 118, 121, 123, 127, 139, 146, 147, 150, 181, 184



## Références

- AGUILERA, Rosana et al. (jan. 2016). « Using Dynamic Factor Analysis to Show How Sampling Resolution and Data Gaps Affect the Recognition of Patterns in Limnological Time Series ». In : *Inland Waters* 6.3, p. 284-294. ISSN : 2044-2041, 2044-205X. DOI : 10.1080/IW-6.3.948.
- AIKEN, George R., Heileen HSU-KIM et Joseph N. RYAN (15 avr. 2011). « Influence of Dissolved Organic Matter on the Environmental Fate of Metals, Nanoparticles, and Colloids ». In : *Environmental Science & Technology* 45.8, p. 3196-3201. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es103992s.
- AMARAL, V. et al. (sept. 2021). « Linkages between Greenhouse Gases (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub>O) and Dissolved Organic Matter Composition in a Shallow Estuary ». In : *Science of The Total Environment* 788, p. 147863. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2021.147863.
- ANDERSON, Donald M., Patricia M. GLIBERT et Joann M. BURKHOLDER (août 2002). « Harmful Algal Blooms and Eutrophication: Nutrient Sources, Composition, and Consequences ». In : *Estuaries* 25.4, p. 704-726. ISSN : 0160-8347. DOI : 10.1007/BF02804901.
- BAKER, A., E. TIPPING et al. (déc. 2008). « Relating Dissolved Organic Matter Fluorescence and Functional Properties ». In : *Chemosphere* 73.11, p. 1765-1772. ISSN : 00456535. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2008.09.018.
- BAKER, Andy (1<sup>er</sup> mars 2001). « Fluorescence Excitation-Emission Matrix Characterization of Some Sewage-Impacted Rivers ». In : *Environmental Science & Technology* 35.5, p. 948-953. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es000177t.
- (nov. 2005). « Thermal Fluorescence Quenching Properties of Dissolved Organic Matter ». In : *Water Research* 39.18, p. 4405-4412. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2005.08.023.
- BAKER, Andy, Susan A. CUMBERLAND et al. (nov. 2015). « To What Extent Can Portable Fluorescence Spectroscopy Be Used in the Real-Time Assessment of Microbial Water Quality? » In : *Science of The Total Environment* 532, p. 14-19. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2015.05.114.
- BAKER, Andy, Sarah ELLIOTT et Jamie R. LEAD (mai 2007). « Effects of Filtration and pH Perturbation on Freshwater Organic Matter Fluorescence ». In : *Chemosphere* 67.10, p. 2035-2043. ISSN : 00456535. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2006.11.024.
- BAKER, Andy, Roger INVERARITY et al. (juill. 2003). « Detecting River Pollution Using Fluorescence Spectrophotometry: Case Studies from the Ouseburn, NE England ». In : *Environmental Pollution* 124.1, p. 57-70. ISSN : 02697491. DOI : 10.1016/S0269-7491(02)00408-6.
- BAKER, Andy et Robert G.M. SPENCER (oct. 2004a). « Characterization of Dissolved Organic Matter from Source to Sea Using Fluorescence and Absorbance Spectroscopy ». In : *Science of The Total Environment* 333.1-3, p. 217-232. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2004.04.013.
- (oct. 2004b). « Characterization of Dissolved Organic Matter from Source to Sea Using Fluorescence and Absorbance Spectroscopy ». In : *Science of The Total Environment* 333.1-3, p. 217-232. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2004.04.013.

- BELZILE, Claude et al. (avr. 2006). « Fluorescence Measured Using the WETStar DOM Fluorometer as a Proxy for Dissolved Matter Absorption ». In : *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 67.3, p. 441-449. ISSN : 02727714. DOI : 10.1016/j.ecss.2005.11.032.
- BENNER, Ronald et Bopaiah BIDDANDA (sept. 1998). « Photochemical Transformations of Surface and Deep Marine Dissolved Organic Matter: Effects on Bacterial Growth ». In : *Limnology and Oceanography* 43.6, p. 1373-1378. ISSN : 00243590. DOI : 10.4319/lo.1998.43.6.1373.
- BERGAMASCHI, Brian A. et al. (7 fév. 2012). « Tidally Driven Export of Dissolved Organic Carbon, Total Mercury, and Methylmercury from a Mangrove-Dominated Estuary ». In : *Environmental Science & Technology* 46.3, p. 1371-1378. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es2029137.
- BIEROZA, M.Z. et A.L. HEATHWAITE (mai 2015). « Seasonal Variation in Phosphorus Concentration–Discharge Hysteresis Inferred from High-Frequency in Situ Monitoring ». In : *Journal of Hydrology* 524, p. 333-347. ISSN : 00221694. DOI : 10.1016/j.jhydro.2015.02.036.
- (déc. 2016). « Unravelling Organic Matter and Nutrient Biogeochemistry in Groundwater-Fed Rivers under Baseflow Conditions: Uncertainty in in Situ High-Frequency Analysis ». In : *Science of The Total Environment* 572, p. 1520-1533. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.02.046.
- BLAEN, Phillip J. et al. (nov. 2016). « Real-Time Monitoring of Nutrients and Dissolved Organic Matter in Rivers: Capturing Event Dynamics, Technological Opportunities and Future Directions ». In : *Science of The Total Environment* 569–570, p. 647-660. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.06.116.
- BRION, N, Mgi ANDERSSON et al. (7 avr. 2008). « Nitrogen Cycling, Retention and Export in a Eutrophic Temperate Macrotidal Estuary ». In : *Marine Ecology Progress Series* 357, p. 87-99. ISSN : 0171-8630, 1616-1599. DOI : 10.3354/meps07249.
- BRION, Nathalie, Martine LEERMAKERS et al. (2018). « Dynamique de la qualité des masses d'eau dans le bassin Artois- Picardie - Compréhension des mécanismes actuels et prévision des évolutions dans un contexte de changement climatique ». In : p. 220.
- BRO, Rasmus et Mairer VIDAL (mars 2011). « EEMizer: Automated Modeling of Fluorescence EEM Data ». In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 106.1, p. 86-92. ISSN : 01697439. DOI : 10.1016/j.chemolab.2010.06.005.
- BUFFLE, J., P. DELADOEY et W. HAERDI (nov. 1978). « The Use of Ultrafiltration for the Separation and Fractionation of Organic Ligands in Fresh Waters ». In : *Analytica Chimica Acta* 101.2, p. 339-357. ISSN : 00032670. DOI : 10.1016/S0003-2670(01)93369-0.
- CAI, Wei-Jun (15 jan. 2011). « Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO<sub>2</sub> Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration? ». In : *Annual Review of Marine Science* 3.1, p. 123-145. ISSN : 1941-1405, 1941-0611. DOI : 10.1146/annurev-marine-120709-142723.
- CAISSIE, D. (août 2006). « The Thermal Regime of Rivers: A Review ». In : *Freshwater Biology* 51.8, p. 1389-1406. ISSN : 0046-5070, 1365-2427. DOI : 10.1111/j.1365-2427.2006.01597.x.

- CALDERÓ-PASCUAL, Maria et al. (30 nov. 2021). « The Importance of Allochthonous Organic Matter Quality When Investigating Pulse Disturbance Events in Freshwater Lakes: A Mesocosm Experiment ». In : *Hydrobiologia*. ISSN : 0018-8158, 1573-5117. DOI : 10.1007/s10750-021-04757-w.
- CARSTEA, Elfrida M., Andy BAKER et al. (oct. 2010). « Continuous Fluorescence Excitation–Emission Matrix Monitoring of River Organic Matter ». In : *Water Research* 44.18, p. 5356-5366. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2010.06.036.
- CARSTEA, Elfrida M., Cristina L. POPA et al. (jan. 2020). « In Situ Fluorescence Measurements of Dissolved Organic Matter: A Review ». In : *Science of The Total Environment* 699, p. 134361. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2019.134361.
- CĂRSTEA, Elfrida Mihaela et al. (2012). « Correlation of Dissolved Organic Matter Fluorescence and Several Metals Concentration in a Freshwater System ». In : *Procedia Environmental Sciences* 14, p. 41-48. ISSN : 18780296. DOI : 10.1016/j.proenv.2012.03.005.
- CHEN, Meilian (2015). « Pre-Treatments, Characteristics, and Biogeochemical Dynamics of Dissolved Organic Matter in Sediments: A Review ». In : *Water Research*, p. 16.
- CHEN, Meilian et Jin HUR (août 2015). « Pre-Treatments, Characteristics, and Biogeochemical Dynamics of Dissolved Organic Matter in Sediments: A Review ». In : *Water Research* 79, p. 10-25. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2015.04.018.
- CHEN, Meilian, Ji-Hoon KIM, Seung-Il NAM et al. (déc. 2016). « Production of Fluorescent Dissolved Organic Matter in Arctic Ocean Sediments ». In : *Scientific Reports* 6.1, p. 39213. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/srep39213.
- CHEN, Meilian, Sung-Han KIM, Heon-Jae JUNG et al. (sept. 2017). « Dynamics of Dissolved Organic Matter in Riverine Sediments Affected by Weir Impoundments: Production, Benthic Flux, and Environmental Implications ». In : *Water Research* 121, p. 150-161. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2017.05.022.
- CHEN, Meilian, Myongho PARK et al. (déc. 2018). « Exploring Pore Water Biogeochemical Characteristics as Environmental Monitoring Proxies for a CO2 Storage Project in Pohang Basin, South Korea ». In : *Marine Pollution Bulletin* 137, p. 331-338. ISSN : 0025326X. DOI : 10.1016/j.marpolbul.2018.10.036.
- CHEN, Yiheng et Dawei HAN (mai 2018). « Water Quality Monitoring in Smart City: A Pilot Project ». In : *Automation in Construction* 89, p. 307-316. ISSN : 09265805. DOI : 10.1016/j.autcon.2018.02.008.
- COBLE, Paula, Jaimie LEAD et al. (14 juill. 2014a). *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press. ISBN : 978-1-139-04545-2 978-0-521-76461-2 978-0-521-15259-4. DOI : 10.1017/CB09781139045452.
- COBLE, Paula G. (jan. 1996). « Characterization of Marine and Terrestrial DOM in Seawater Using Excitation-Emission Matrix Spectroscopy ». In : *Marine Chemistry* 51.4, p. 325-346. ISSN : 03044203. DOI : 10.1016/0304-4203(95)00062-3.

- COBLE, Paula G., Jamie LEAD et al., éd. (14 juill. 2014b). *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. 1<sup>re</sup> éd. Cambridge University Press. ISBN : 978-1-139-04545-2 978-0-521-76461-2 978-0-521-15259-4. DOI : 10.1017/CB09781139045452.
- CONMY, Robyn N. et al. (4 fév. 2014). « Submersible Optical Sensors Exposed to Chemically Dispersed Crude Oil: Wave Tank Simulations for Improved Oil Spill Monitoring ». In : *Environmental Science & Technology* 48.3, p. 1803-1810. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es404206y.
- COOPER, Richard J., Faye N. OUTRAM et Kevin M. HISCOCK (juin 2016). « Diel Turbidity Cycles in a Headwater Stream: Evidence of Nocturnal Bioturbation? » In : *Journal of Soils and Sediments* 16.6, p. 1815-1824. ISSN : 1439-0108, 1614-7480. DOI : 10.1007/s11368-016-1372-y.
- COQUILLE, Nathalie (2017). « Influence de La Matière Organique Dissoute Naturelle et d'herbicides, Seuls et Combinés, Sur Des Microalgues Marines et d'eau Douce ». In : p. 283.
- COULSON, Laura E. et al. (juin 2022). « Small Rain Events during Drought Alter Sediment Dissolved Organic Carbon Leaching and Respiration in Intermittent Stream Sediments ». In : *Biogeochemistry* 159.2, p. 159-178. ISSN : 0168-2563, 1573-515X. DOI : 10.1007/s10533-022-00919-7.
- CRASTES DE PAULET, F et R DUFRENOY (2012). *Apport des jaugeages de la Marque à la compréhension de la réalimentation du Carbonifère. Rapport final*. BRGM/RP-61431-FR, p. 17.
- CRIQUET, Justine et al. (déc. 2017). « Comparison of POCIS Passive Samplers vs. Composite Water Sampling: A Case Study ». In : *Science of The Total Environment* 609, p. 982-991. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2017.07.227.
- CROUÉ, J.-P. et al. (jan. 2003). « Characterization and Copper Binding of Humic and Non-humic Organic Matter Isolated from the South Platte River: Evidence for the Presence of Nitrogenous Binding Site ». In : *Environmental Science & Technology* 37.2, p. 328-336. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es020676p.
- CUMBERLAND, Susan A. et Andy BAKER (30 juill. 2007). « The Freshwater Dissolved Organic Matter Fluorescence–Total Organic Carbon Relationship ». In : *Hydrological Processes* 21.16, p. 2093-2099. ISSN : 08856087, 10991085. DOI : 10.1002/hyp.6371.
- DAGOT, Christophe (2017). « Caractérisation de la Matière Organique Dissoute (DOM) et de ses interactions avec une séparation par membrane, pour l'amélioration du contrôle des BioRéacteurs à Membranes (BàM) ». In : p. 295.
- DOCTER, D. et al. (2015). « The Nanoparticle Biomolecule Corona: Lessons Learned – Challenge Accepted? » In : *Chemical Society Reviews* 44.17, p. 6094-6121. ISSN : 0306-0012, 1460-4744. DOI : 10.1039/C5CS00217F.
- EDER, Alexander et al. (jan. 2022). « Pathways and Composition of Dissolved Organic Carbon in a Small Agricultural Catchment during Base Flow Conditions ». In : *Ecohydrology & Hydrobiology* 22.1, p. 96-112. ISSN : 16423593. DOI : 10.1016/j.ecohyd.2021.07.012.

- EKHOLM, Petri et al. (déc. 2020). « Diffuse Sources Dominate the Sulfate Load into Finnish Surface Waters ». In : *Science of The Total Environment* 748, p. 141297. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2020.141297.
- FELLMAN, Jason B., Eran HOOD et Robert G. M. SPENCER (nov. 2010). « Fluorescence Spectroscopy Opens New Windows into Dissolved Organic Matter Dynamics in Freshwater Ecosystems: A Review ». In : *Limnology and Oceanography* 55.6, p. 2452-2462. ISSN : 00243590. DOI : 10.4319/lo.2010.55.6.2452.
- FERRANT, S. et al. (15 juin 2013). « Continuous Measurement of Nitrate Concentration in a Highly Event-Responsive Agricultural Catchment in South-West of France: Is the Gain of Information Useful?: HIGH-FREQUENCY SAMPLING OF NITRATE FLUSHING ». In : *Hydrological Processes* 27.12, p. 1751-1763. ISSN : 08856087. DOI : 10.1002/hyp.9324.
- FILELLA, Montserrat (fév. 2009). « Freshwaters: Which NOM Matters? » In : *Environmental Chemistry Letters* 7.1, p. 21-35. ISSN : 1610-3653, 1610-3661. DOI : 10.1007/s10311-008-0158-x.
- FINDLAY, Stuart et Robert L SINSABAUGH (2003). *Aquatic Ecosystems: Interactivity of Dissolved Organic Matter*. Amsterdam; Boston : Academic Press. ISBN : 978-0-08-052754-3. URL : <http://site.ebrary.com/id/10229441>.
- FOX, Bethany et al. (21 déc. 2018). « Microbial Processing and Production of Aquatic Fluorescent Organic Matter in a Model Freshwater System ». In : *Water* 11.1, p. 10. ISSN : 2073-4441. DOI : 10.3390/w11010010.
- FREEMAN, C. et al. (août 2001). « Export of Organic Carbon from Peat Soils ». In : *Nature* 412.6849, p. 785-785. ISSN : 0028-0836, 1476-4687. DOI : 10.1038/35090628.
- FUTTER, M. N. et al. (1<sup>er</sup> avr. 2009). « A Long-Term Simulation of the Effects of Acidic Deposition and Climate Change on Surface Water Dissolved Organic Carbon Concentrations in a Boreal Catchment ». In : *Hydrology Research* 40.2-3, p. 291-305. ISSN : 0029-1277, 2224-7955. DOI : 10.2166/nh.2009.101.
- GOFFIN, Angélique (2017). « 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 ». In : p. 287.
- GOFFIN, Angélique et al. (oct. 2020). « Temperature, Turbidity, and the Inner Filter Effect Correction Methodology for Analyzing Fluorescent Dissolved Organic Matter in Urban Sewage ». In : *Environmental Science and Pollution Research* 27.28, p. 35712-35723. ISSN : 0944-1344, 1614-7499. DOI : 10.1007/s11356-020-09889-5.
- GRAEBER, Daniel, Jörg GELBRECHT et al. (nov. 2012). « Agriculture Has Changed the Amount and Composition of Dissolved Organic Matter in Central European Headwater Streams ». In : *Science of The Total Environment* 438, p. 435-446. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2012.08.087.
- GRAEBER, Daniel, Youngdoun TENZIN et al. (août 2021). « Bioavailable DOC: Reactive Nutrient Ratios Control Heterotrophic Nutrient Assimilation—An Experimental Proof of the

- Macronutrient-Access Hypothesis ». In : *Biogeochemistry* 155.1, p. 1-20. ISSN : 0168-2563, 1573-515X. DOI : 10.1007/s10533-021-00809-4.
- GÜCKER, Björn et al. (avr. 2016). « Urbanization and Agriculture Increase Exports and Differentially Alter Elemental Stoichiometry of Dissolved Organic Matter (DOM) from Tropical Catchments ». In : *Science of The Total Environment* 550, p. 785-792. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.01.158.
- GUNATILAKA, Amara et Peter DIEHL (2001). « A Brief Review of Chemical and Biological Continuous Monitoring of Rivers in Europe and Asia ». In : *Biomonitoring and Biomarkers as Indicators of Environmental Change 2*. Sous la dir. de Frank M. BUTTERWORTH, Amara GUNATILAKA et Maria Eugenia GONSEBATT. Boston, MA : Springer US, p. 9-28. ISBN : 978-1-4613-5488-8 978-1-4615-1305-6. DOI : 10.1007/978-1-4615-1305-6\_2.
- HAITZER, Markus et al. (sept. 1998). « Effects of Dissolved Organic Matter (DOM) on the Bioconcentration of Organic Chemicals in Aquatic Organisms — a Review — ». In : *Chemosphere* 37.7, p. 1335-1362. ISSN : 00456535. DOI : 10.1016/S0045-6535(98)00117-9.
- HALL, Gregory J., Kerin E. CLOW et Jonathan E. KENNY (1<sup>er</sup> oct. 2005). « Estuarial Fingerprinting through Multidimensional Fluorescence and Multivariate Analysis ». In : *Environmental Science & Technology* 39.19, p. 7560-7567. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es0503074.
- HALL, Gregory J. et Jonathan E. KENNY (jan. 2007). « Estuarine Water Classification Using EEM Spectroscopy and PARAFAC-SIMCA ». In : *Analytica Chimica Acta* 581.1, p. 118-124. ISSN : 00032670. DOI : 10.1016/j.aca.2006.08.034.
- HALLIDAY, Sarah et al. (17 jan. 2014). « The Water Quality of the River Enborne, UK: Observations from High-Frequency Monitoring in a Rural, Lowland River System ». In : *Water* 6.1, p. 150-180. ISSN : 2073-4441. DOI : 10.3390/w6010150.
- HAN, Dukki et al. (fév. 2022). « Distribution of Dissolved Organic Carbon Linked to Bacterial Community Composition during the Summer Melting Season in Arctic Fjords ». In : *Polar Biology* 45.2, p. 331-343. ISSN : 0722-4060, 1432-2056. DOI : 10.1007/s00300-021-02995-1.
- HARRIS, Charles R. et al. (17 sept. 2020). « Array Programming with NumPy ». In : *Nature* 585.7825, p. 357-362. ISSN : 0028-0836, 1476-4687. DOI : 10.1038/s41586-020-2649-2.
- HE, Wei et al. (mai 2016). « Dynamic Exchanges between DOM and POM Pools in Coastal and Inland Aquatic Ecosystems: A Review ». In : *Science of The Total Environment* 551-552, p. 415-428. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.02.031.
- HEDGES, J I, R G KEIL et R BENNER (1997). « What Happens to Terrestrial Organic Matter in the Ocean? » In : p. 18.
- HEDGES, John I. (sept. 1992). « Global Biogeochemical Cycles: Progress and Problems ». In : *Marine Chemistry* 39.1-3, p. 67-93. ISSN : 03044203. DOI : 10.1016/0304-4203(92)90096-S.
- HEJZLAR, Josef et al. (2003). « The Apparent and Potential Effects of Climate Change on the Inferred Concentration of Dissolved Organic Matter in a Temperate Stream (the Malskýe River, South Bohemia) ». In : *The Science of the Total Environment*, p. 10.



- HERNES, Peter J. et John I. HEDGES (oct. 2000). « Determination of Condensed Tannin Monomers in Environmental Samples by Capillary Gas Chromatography of Acid Depolymerization Extracts ». In : *Analytical Chemistry* 72.20, p. 5115-5124. ISSN : 0003-2700, 1520-6882. DOI : 10.1021/ac991301y.
- HERTKORN, N. et al. (oct. 2002). « Utilization and Transformation of Aquatic Humic Substances by Autochthonous Microorganisms ». In : *Environmental Science & Technology* 36.20, p. 4334-4345. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es010336o.
- HIROSE, K. (août 2007). « Metal–Organic Matter Interaction: Ecological Roles of Ligands in Oceanic DOM ». In : *Applied Geochemistry* 22.8, p. 1636-1645. ISSN : 08832927. DOI : 10.1016/j.apgeochem.2007.03.042.
- HONG, Hualong et al. (oct. 2021). « Fluorescent Dissolved Organic Matter Facilitates the Phytoavailability of Copper in the Coastal Wetlands Influenced by Artificial Topography ». In : *Science of The Total Environment* 790, p. 147855. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2021.147855.
- HOUSE, William A. et Frank H. DENISON (1<sup>er</sup> oct. 2002). « Exchange of Inorganic Phosphate between River Waters and Bed-Sediments ». In : *Environmental Science & Technology* 36.20, p. 4295-4301. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es020039z.
- HU, Bin et al. (déc. 2017). « The Effect of Anthropogenic Impoundment on Dissolved Organic Matter Characteristics and Copper Binding Affinity: Insights from Fluorescence Spectroscopy ». In : *Chemosphere* 188, p. 424-433. ISSN : 00456535. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2017.09.023.
- HUDSON, Naomi, Andy BAKER et Darren REYNOLDS (juill. 2007). « Fluorescence Analysis of Dissolved Organic Matter in Natural, Waste and Polluted Waters—a Review ». In : *River Research and Applications* 23.6, p. 631-649. ISSN : 15351459, 15351467. DOI : 10.1002/rra.1005.
- HUDSON, Naomi, Andy BAKER, David WARD et al. (fév. 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 ». In : *Science of The Total Environment* 391.1, p. 149-158. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2007.10.054.
- IVANOVSKY, A. (2016). « Ouvrage d’assainissement Des Eaux et Qualité Du Milieu Récepteur En Zone Urbaine. Cas de Rejets Dans La Marque à Villeneuve d’Ascq ».
- IVANOVSKY, A. et al. (2016). « Water Quality Assessment of a Small Peri-Urban River Using Low and High Frequency Monitoring ». In : *Environmental Science: Processes & Impacts* 18.5, p. 624-637. ISSN : 2050-7887, 2050-7895. DOI : 10.1039/C5EM00659G.
- JARVIE, Helen P. et al. (4 déc. 2018). « Coupling High-Frequency Stream Metabolism and Nutrient Monitoring to Explore Biogeochemical Controls on Downstream Nitrate Delivery ». In : *Environmental Science & Technology* 52.23, p. 13708-13717. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.8b03074.
- JIANG, Tao et al. (avr. 2017). « Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) and Relationship with Dissolved Mercury in Xiaoqing River-Laizhou Bay Estuary, Bohai Sea,

- China ». In : *Environmental Pollution* 223, p. 19-30. ISSN : 02697491. DOI : 10.1016/j.envpol.2016.12.006.
- KHAMIS, K., C. BRADLEY et D.M. HANNAH (mars 2020a). « High Frequency Fluorescence Monitoring Reveals New Insights into Organic Matter Dynamics of an Urban River, Birmingham, UK ». In : *Science of The Total Environment* 710, p. 135668. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2019.135668.
- (mars 2020b). « High Frequency Fluorescence Monitoring Reveals New Insights into Organic Matter Dynamics of an Urban River, Birmingham, UK ». In : *Science of The Total Environment* 710, p. 135668. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2019.135668.
- (mars 2020c). « High Frequency Fluorescence Monitoring Reveals New Insights into Organic Matter Dynamics of an Urban River, Birmingham, UK ». In : *Science of The Total Environment* 710, p. 135668. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2019.135668.
- KHAMIS, K., J. P. R. SORENSEN et al. (2015). « In Situ Tryptophan-like Fluorometers: Assessing Turbidity and Temperature Effects for Freshwater Applications ». In : *Environmental Science: Processes & Impacts* 17.4, p. 740-752. ISSN : 2050-7887, 2050-7895. DOI : 10.1039/C5EM00030K.
- KORSHIN, Gregory V., Massimiliano SGROI et Harsha RATNAWEERA (avr. 2018). « Spectroscopic Surrogates for Real Time Monitoring of Water Quality in Wastewater Treatment and Water Reuse ». In : *Current Opinion in Environmental Science & Health* 2, p. 12-19. ISSN : 24685844. DOI : 10.1016/j.coesh.2017.11.003.
- KOTHAWALA, Dolly N. et al. (sept. 2012). « Selective Loss and Preservation of Lake Water Dissolved Organic Matter Fluorescence during Long-Term Dark Incubations ». In : *Science of The Total Environment* 433, p. 238-246. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2012.06.029.
- KRIŠKO, Anita, Marina KVEDER et Greta PIFAT (mai 2005). « Effect of Caffeine on Oxidation Susceptibility of Human Plasma Low Density Lipoproteins ». In : *Clinica Chimica Acta* 355.1-2, p. 47-53. ISSN : 00098981. DOI : 10.1016/j.cccn.2004.12.001.
- KRYLOV, Ivan N., Anastasia N. DROZDOVA et Timur A. LABUTIN (déc. 2020). « Albatross R Package to Study PARAFAC Components of DOM Fluorescence from Mixing Zones of Arctic Shelf Seas ». In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 207, p. 104176. ISSN : 01697439. DOI : 10.1016/j.chemolab.2020.104176.
- LABANOWSKI, Jérôme (2004). « Matière organique naturelle et anthropique : vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation ». In : p. 209.
- LAKOWICZ, Joseph R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3rd ed. New York : Springer. 954 p. ISBN : 978-0-387-31278-1.
- LEWIS, Jack et Rand EADS (2009). *Implementation Guide for Turbidity Threshold Sampling: Principles, Procedures, and Analysis*. PSW-GTR-212. Albany, CA : U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Pacific Southwest Research Station, PSW-GTR-212. DOI : 10.2737/PSW-GTR-212.

- LI, Lei et al. (fév. 2020). « New Advances in Fluorescence Excitation-Emission Matrix Spectroscopy for the Characterization of Dissolved Organic Matter in Drinking Water Treatment: A Review ». In : *Chemical Engineering Journal* 381, p. 122676. ISSN : 13858947. DOI : 10.1016/j.cej.2019.122676.
- LIU, Dong, Yingxun DU et al. (jan. 2020). « Human Activities Determine Quantity and Composition of Dissolved Organic Matter in Lakes along the Yangtze River ». In : *Water Research* 168, p. 115132. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2019.115132.
- LIU, Xiaochen, Arthur H.W. BEUSEN et al. (oct. 2018). « Exploring Spatiotemporal Changes of the Yangtze River (Changjiang) Nitrogen and Phosphorus Sources, Retention and Export to the East China Sea and Yellow Sea ». In : *Water Research* 142, p. 246-255. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2018.06.006.
- LORENZO-SEVA, Urbano et Jos M. F. ten BERGE (jan. 2006). « Tucker's Congruence Coefficient as a Meaningful Index of Factor Similarity ». In : *Methodology* 2.2, p. 57-64. ISSN : 1614-1881, 1614-2241. DOI : 10.1027/1614-2241.2.2.57.
- LU, Kuotian et al. (avr. 2022). « Insight into Variations of DOM Fractions in Different Latitudinal Rural Black-Odor Waterbodies of Eastern China Using Fluorescence Spectroscopy Coupled with Structure Equation Model ». In : *Science of The Total Environment* 816, p. 151531. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2021.151531.
- LUDWIG, Wolfgang, Jean-Luc PROBST et Stefan KEMPE (mars 1996). « Predicting the Oceanic Input of Organic Carbon by Continental Erosion ». In : *Global Biogeochemical Cycles* 10.1, p. 23-41. ISSN : 08866236. DOI : 10.1029/95GB02925.
- MA, Yongmei, Rong MAO et Siyue LI (avr. 2021). « Hydrological Seasonality Largely Contributes to Riverine Dissolved Organic Matter Chemical Composition: Insights from EEM-PARAFAC and Optical Indicators ». In : *Journal of Hydrology* 595, p. 125993. ISSN : 00221694. DOI : 10.1016/j.jhydro1.2021.125993.
- MARCÉ, Rafael et al. (18 oct. 2016). « Automatic High Frequency Monitoring for Improved Lake and Reservoir Management ». In : *Environmental Science & Technology* 50.20, p. 10780-10794. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.6b01604.
- MARCINEK, Saša et al. (sept. 2020). « Dissolved Organic Matter Dynamics in the Pristine Krka River Estuary (Croatia) ». In : *Marine Chemistry* 225, p. 103848. ISSN : 03044203. DOI : 10.1016/j.marchem.2020.103848.
- MARTIN, Roberto et George A. CLARKE (jan. 1978). « Fluorescence of Benzoic Acid in Aqueous Acidic Media ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 82.1, p. 81-86. ISSN : 0022-3654, 1541-5740. DOI : 10.1021/j100490a020.
- MATAR, Zeinab (2012). « Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés ». In : p. 259.
- MCDONALD, Suzanne et al. (déc. 2004). « Analytical Chemistry of Freshwater Humic Substances ». In : *Analytica Chimica Acta* 527.2, p. 105-124. ISSN : 00032670. DOI : 10.1016/j.aca.2004.10.011.

- MENG, Fangang et al. (sept. 2013). « Identifying the Sources and Fate of Anthropogenically Impacted Dissolved Organic Matter (DOM) in Urbanized Rivers ». In : *Water Research* 47.14, p. 5027-5039. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2013.05.043.
- MEYBECK, Michel (1986). « Composition chimique des ruisseaux non pollués en France. Chemical composition of headwater streams in France ». In : *Sciences Géologiques. Bulletin* 39.1, p. 3-77. ISSN : 0302-2692. DOI : 10.3406/sgeol.1986.1719.
- MEYER, Angelika M. et al. (juill. 2021). « Detecting Pollutant Sources and Pathways: High-frequency Automated Online Monitoring in a Small Rural French/German Transborder Catchment ». In : *Journal of Environmental Management* 290, p. 112619. ISSN : 03014797. DOI : 10.1016/j.jenvman.2021.112619.
- MIHALEVICH, Bryce A., Jeffery S. HORSBURGH et Anthony A. MELCHER (nov. 2017). « High-Frequency Measurements Reveal Spatial and Temporal Patterns of Dissolved Organic Matter in an Urban Water Conveyance ». In : *Environmental Monitoring and Assessment* 189.11, p. 593. ISSN : 0167-6369, 1573-2959. DOI : 10.1007/s10661-017-6310-y.
- MINOR, Elizabeth C. et al. (2014). « Structural Characterization of Dissolved Organic Matter: A Review of Current Techniques for Isolation and Analysis ». In : *Environ. Sci.: Processes Impacts* 16.9, p. 2064-2079. ISSN : 2050-7887, 2050-7895. DOI : 10.1039/C4EM00062E.
- MOUGIN, Jérémy et al. (août 2022). « Optimising Punctual Water Sampling with an On-the-Fly Algorithm Based on Multiparameter High-Frequency Measurements ». In : *Water Research* 221, p. 118750. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2022.118750.
- MURPHY, Kathleen R. et al. (2013). « Fluorescence Spectroscopy and Multi-Way Techniques. PARAFAC ». In : *Analytical Methods* 5.23, p. 6557. ISSN : 1759-9660, 1759-9679. DOI : 10.1039/c3ay41160e.
- EL-NAHHAL, Ibrahim (2019). « Impact of Anthropogenic Organic Matter on the Fluorescence in Coastal Zone ». In : p. 256.
- NGUYEN, Phuong Thanh (2014). « Study of the Aquatic Dissolved Organic Matter from the Seine River Catchment (France) by Optical Spectroscopy Combined to Asymmetrical Flow Field-Flow Fractionation ». In : p. 247.
- NIMICK, David A., Christopher H. GAMMONS et Stephen R. PARKER (avr. 2011). « Diel Biogeochemical Processes and Their Effect on the Aqueous Chemistry of Streams: A Review ». In : *Chemical Geology* 283.1-2, p. 3-17. ISSN : 00092541. DOI : 10.1016/j.chemgeo.2010.08.017.
- OGAWA, Hiroshi et Eiichiro TANOUE (2003). « Dissolved Organic Matter in Oceanic Waters ». In : p. 19.
- PAL, Supratim et Kaushik CHAKRABORTY (2017). « Different Aspects of Chloride In Freshwater: A Review ». In : 7.8, p. 10.
- PATEL-SORRENTINO, N (mai 2002). « Excitation–Emission Fluorescence Matrix to Study pH Influence on Organic Matter Fluorescence in the Amazon Basin Rivers ». In : *Water Research* 36.10, p. 2571-2581. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/S0043-1354(01)00469-9.

- PELEATO, Nicolas M., Raymond L. LEGGE et Robert C. ANDREWS (juin 2018). « Neural Networks for Dimensionality Reduction of Fluorescence Spectra and Prediction of Drinking Water Disinfection By-Products ». In : *Water Research* 136, p. 84-94. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/j.watres.2018.02.052.
- PEREIRA-DEROME, Caroline Soares (2016). « Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation des micropolluants : de la station d'épuration au milieu récepteur ». In : p. 300.
- PERNET-COUDRIER, B. et al. (oct. 2011). « Characterisation of Dissolved Organic Matter in Parisian Urban Aquatic Systems: Predominance of Hydrophilic and Proteinaceous Structures ». In : *Biogeochemistry* 106.1, p. 89-106. ISSN : 0168-2563, 1573-515X. DOI : 10.1007/s10533-010-9480-z.
- PHILIPPE, Allan et Gabriele E. SCHAUMANN (19 août 2014). « Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review ». In : *Environmental Science & Technology* 48.16, p. 8946-8962. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es502342r.
- PINIEWSKI, Mikołaj et al. (déc. 2019). « The Effect of Sampling Frequency and Strategy on Water Quality Modelling Driven by High-Frequency Monitoring Data in a Boreal Catchment ». In : *Journal of Hydrology* 579, p. 124186. ISSN : 00221694. DOI : 10.1016/j.jhydro1.2019.124186.
- PUCZKO, Katarzyna et Elżbieta JEKATIERYN CZUK-RUDCZYK (déc. 2020). « Extreme Hydro-Meteorological Events Influence to Water Quality of Small Rivers in Urban Area: A Case Study in Northeast Poland ». In : *Scientific Reports* 10.1, p. 10255. ISSN : 2045-2322. DOI : 10.1038/s41598-020-67190-4.
- RAYMOND, Pa et Je BAUER (2000). « Bacterial Consumption of DOC during Transport through a Temperate Estuary ». In : *Aquatic Microbial Ecology* 22, p. 1-12. ISSN : 0948-3055, 1616-1564. DOI : 10.3354/ame022001.
- REBACK, Jeff et al. (2 avr. 2022). *Pandas-Dev/Pandas: Pandas 1.4.2*. Version v1.4.2. Zenodo. DOI : 10.5281/ZENODO.3509134.
- RETELLETTI BROGI, Simona et al. (sept. 2020). « Time Resolved Data Unveils the Complex DOM Dynamics in a Mediterranean River ». In : *Science of The Total Environment* 733, p. 139212. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2020.139212.
- REYNOLDS, D.M. (juill. 2003). « Rapid and Direct Determination of Tryptophan in Water Using Synchronous Fluorescence Spectroscopy ». In : *Water Research* 37.13, p. 3055-3060. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/S0043-1354(03)00153-2.
- REYNOLDS, Kaycee N. et al. (21 juin 2016). « Optimizing Sampling Strategies for Riverine Nitrate Using High-Frequency Data in Agricultural Watersheds ». In : *Environmental Science & Technology* 50.12, p. 6406-6414. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.5b05423.
- RITSON, J.P. et al. (mars 2014). « The Impact of Climate Change on the Treatability of Dissolved Organic Matter (DOM) in Upland Water Supplies: A UK Perspective ». In : *Science of*

- The Total Environment* 473–474, p. 714-730. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2013.12.095.
- RODE, Michael et al. (4 oct. 2016). « Sensors in the Stream: The High-Frequency Wave of the Present ». In : *Environmental Science & Technology* 50.19, p. 10297-10307. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.6b02155.
- ROMO-CÁRDENAS, G. et al. (déc. 2018). « Nyquist-Shannon Theorem Application for Savitzky-Golay Smoothing Window Size Parameter Determination in Bio-Optical Signals ». In : *Results in Physics* 11, p. 17-22. ISSN : 22113797. DOI : 10.1016/j.rinp.2018.08.033.
- ROYER, Todd V. et Mark B. DAVID (déc. 2005). « Export of Dissolved Organic Carbon from Agricultural Streams in Illinois, USA ». In : *Aquatic Sciences* 67.4, p. 465-471. ISSN : 1015-1621, 1420-9055. DOI : 10.1007/s00027-005-0781-6.
- SANTSCHI, Peter H., John J. LENHART et Bruce D. HONEYMAN (oct. 1997). « Heterogeneous Processes Affecting Trace Contaminant Distribution in Estuaries: The Role of Natural Organic Matter ». In : *Marine Chemistry* 58.1-2, p. 99-125. ISSN : 03044203. DOI : 10.1016/S0304-4203(97)00029-7.
- SARACENO, John Franco, Brian A. PELLERIN et al. (29 déc. 2009). « High-Frequency in Situ Optical Measurements during a Storm Event: Assessing Relationships between Dissolved Organic Matter, Sediment Concentrations, and Hydrologic Processes ». In : *Journal of Geophysical Research* 114, G00F09. ISSN : 0148-0227. DOI : 10.1029/2009JG000989.
- SARACENO, John Franco, James B. SHANLEY et al. (2017). « Clearing the Waters: Evaluating the Need for Site-Specific Field Fluorescence Corrections Based on Turbidity Measurements ». In : *Limnology and Oceanography: Methods* 15.4, p. 408-416. ISSN : 1541-5856. DOI : 10.1002/lom3.10175.
- SCHNITZER, M. et Shahamat U. KHAN (1972). *Humic Substances in the Environment*. Books in Soils and the Environment. New York : M. Dekker. 327 p. ISBN : 978-0-8247-1614-1.
- SCISCENKO, Iván et al. (mai 2022). « Emerging Applications of EEM-PARAFAC for Water Treatment: A Concise Review ». In : *Chemical Engineering Journal Advances* 10, p. 100286. ISSN : 26668211. DOI : 10.1016/j.cej.2022.100286.
- SEARCY, Ryan T. et Alexandria B. BOEHM (2 fév. 2021). « A Day at the Beach: Enabling Coastal Water Quality Prediction with High-Frequency Sampling and Data-Driven Models ». In : *Environmental Science & Technology* 55.3, p. 1908-1918. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.0c06742.
- SEIFERT, Anne-Gret et al. (nov. 2016). « Comparing Molecular Composition of Dissolved Organic Matter in Soil and Stream Water: Influence of Land Use and Chemical Characteristics ». In : *Science of The Total Environment* 571, p. 142-152. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2016.07.033.
- SEIFERT-DÄHNN, Isabel et al. (mai 2021). « Costs and Benefits of Automated High-Frequency Environmental Monitoring – The Case of Lake Water Management ». In : *Journal of Environmental Management* 285, p. 112108. ISSN : 03014797. DOI : 10.1016/j.jenvman.2021.112108.

- SEO, Dong-June et al. (sept. 2007). « Characterization of Dissolved Organic Matter in Leachate Discharged from Final Disposal Sites Which Contained Municipal Solid Waste Incineration Residues ». In : *Journal of Hazardous Materials* 148.3, p. 679-692. ISSN : 03043894. DOI : 10.1016/j.jhazmat.2007.03.027.
- SERKIZ, Steven M. et E.Michael PERDUE (juill. 1990). « Isolation of Dissolved Organic Matter from the Suwannee River Using Reverse Osmosis ». In : *Water Research* 24.7, p. 911-916. ISSN : 00431354. DOI : 10.1016/0043-1354(90)90142-S.
- SHARMA, Peeyush et al. (jan. 2017). « Compositional Characteristics of Organic Matter and Its Water-Extractable Components across a Profile of Organically Managed Soil ». In : *Geoderma* 286, p. 73-82. ISSN : 00167061. DOI : 10.1016/j.geoderma.2016.10.014.
- SHULTZ, Matthew et al. (15 mai 2018). « High Frequency Data Exposes Nonlinear Seasonal Controls on Dissolved Organic Matter in a Large Watershed ». In : *Environmental Science & Technology* 52.10, p. 5644-5652. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.7b04579.
- SHUTOVA, Y. et al. (2016). « On-Line Monitoring of Organic Matter Concentrations and Character in Drinking Water Treatment Systems Using Fluorescence Spectroscopy ». In : *Environmental Science: Water Research & Technology* 2.4, p. 749-760. ISSN : 2053-1400, 2053-1419. DOI : 10.1039/C6EW00048G.
- SNYDER, Lisle, Jody D. POTTER et William H. McDOWELL (mars 2018). « An Evaluation of Nitrate, fDOM, and Turbidity Sensors in New Hampshire Streams ». In : *Water Resources Research* 54.3, p. 2466-2479. ISSN : 0043-1397, 1944-7973. DOI : 10.1002/2017WR020678.
- SORENSEN, James P.R. et al. (mai 2018). « Real-Time Detection of Faecally Contaminated Drinking Water with Tryptophan-like Fluorescence: Defining Threshold Values ». In : *Science of The Total Environment* 622-623, p. 1250-1257. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2017.11.162.
- SPENCER, Robert G. M. et al. (1<sup>er</sup> nov. 2007). « Diurnal Variability in Riverine Dissolved Organic Matter Composition Determined By in Situ Optical Measurement in the San Joaquin River (California, USA) ». In : *Hydrological Processes* 21.23, p. 3181-3189. ISSN : 08856087, 10991085. DOI : 10.1002/hyp.6887.
- STEDMON, Colin A. et Rasmus BRO (nov. 2008). « Characterizing Dissolved Organic Matter Fluorescence with Parallel Factor Analysis: A Tutorial: Fluorescence-PARAFAC Analysis of DOM ». In : *Limnology and Oceanography: Methods* 6.11, p. 572-579. ISSN : 15415856. DOI : 10.4319/lom.2008.6.572.
- SUN, L. et al. (juin 1997). « Use of Elemental Composition to Predict Bioavailability of Dissolved Organic Matter in a Georgia River ». In : *Limnology and Oceanography* 42.4, p. 714-721. ISSN : 00243590. DOI : 10.4319/lo.1997.42.4.0714.
- SUPERVILLE, Pierre-Jean et al. (fév. 2014). « Daily Variations of Zn and Pb Concentrations in the Deûle River in Relation to the Resuspension of Heavily Polluted Sediments ». In : *Science of The Total Environment* 470-471, p. 600-607. ISSN : 00489697. DOI : 10.1016/j.scitotenv.2013.10.015.

- ŚWIETLIK, J et E SIKORSKA (2006). « Characterization of Natural Organic Matter Fractions by High Pressure Size-Exclusion Chromatography, Specific UV Absorbance and Total Luminescence Spectroscopy ». In : p. 9.
- TAHIRI, Abdelghani et al. (2014). « Propriétés physico-chimiques et biologiques des substances humiques en relation avec le développement végétal (synthèse bibliographique) ». In : *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.*, p. 10.
- THURMAN, Earl M. et Ronald L. MALCOLM (avr. 1981). « Preparative Isolation of Aquatic Humic Substances ». In : *Environmental Science & Technology* 15.4, p. 463-466. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/es00086a012.
- TROMMETTER, G. et al. (oct. 2022). « On Inorganic Tracers of Wastewater Treatment Plant Discharges along the Marque River (Northern France) ». In : *Chemosphere* 305, p. 135413. ISSN : 00456535. DOI : 10.1016/j.chemosphere.2022.135413.
- TROMMETTER, Guillaume (2020). « Développements analytiques et d'échantillonneurs passifs ». In : p. 326.
- TRUBETSKAYA, Olga E. et al. (sept. 2020). « Evaluation of Aliphatic/Aromatic Compounds and Fluorophores in Dissolved Organic Matter of Contrasting Natural Waters by SEC-HPLC with Multi-Wavelength Absorbance and Fluorescence Detections ». In : *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 238, p. 118450. ISSN : 13861425. DOI : 10.1016/j.saa.2020.118450.
- URBAN-RICH, Juanita, James T MCCARTY et Mark SHAILER (1<sup>er</sup> jan. 2004). « Effects of Food Concentration and Diet on Chromophoric Dissolved Organic Matter Accumulation and Fluorescent Composition during Grazing Experiments with the Copepod *Calanus Finmarchicus* ». In : *ICES Journal of Marine Science* 61.4, p. 542-551. ISSN : 1095-9289, 1054-3139. DOI : 10.1016/j.icesjms.2004.03.024.
- VACHER, Lilian (2004). « ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES ». In : p. 290.
- VAUGHAN, M. C. H. et al. (mai 2019). « Shining Light on the Storm: In-Stream Optics Reveal Hysteresis of Dissolved Organic Matter Character ». In : *Biogeochemistry* 143.3, p. 275-291. ISSN : 0168-2563, 1573-515X. DOI : 10.1007/s10533-019-00561-w.
- VILA DUPLÁ, María (fév. 2022). « Characterization of cDOM in the Elkhorn Slough Estuary Using EEM Spectroscopy and Its Potential for Macrophyte Monitoring ». In : *Journal of Marine Systems* 226, p. 103661. ISSN : 09247963. DOI : 10.1016/j.jmarsys.2021.103661.
- WAGNER, Sasha et al. (1<sup>er</sup> déc. 2015). « Linking the Molecular Signature of Heteroatomic Dissolved Organic Matter to Watershed Characteristics in World Rivers ». In : *Environmental Science & Technology* 49.23, p. 13798-13806. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.5b00525.
- WANG, Shiru et al. (16 nov. 2021). « Coupling Suspect and Nontarget Screening with Mass Balance Modeling to Characterize Organic Micropollutants in the Onondaga Lake-Three Rivers System ». In : *Environmental Science & Technology* 55.22, p. 15215-15226. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.1c04699.



- WASSWA, Joseph, Charles T. DRISCOLL et Teng ZENG (1<sup>er</sup> fév. 2022). « Contrasting Impacts of Photochemical and Microbial Processing on the Photoreactivity of Dissolved Organic Matter in an Adirondack Lake Watershed ». In : *Environmental Science & Technology* 56.3, p. 1688-1701. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.1c06047.
- WASSWA, Joseph et Natalie MLADENOV (sept. 2018). « Improved Temperature Compensation for *In Situ* Humic-Like and Tryptophan-Like Fluorescence Acquisition in Diverse Water Types ». In : *Environmental Engineering Science* 35.9, p. 971-977. ISSN : 1557-9018. DOI : 10.1089/ees.2017.0315.
- WATRAS, C.J. et al. (juill. 2011). « A Temperature Compensation Method for CDOM Fluorescence Sensors in Freshwater: CDOM Temperature Compensation ». In : *Limnology and Oceanography: Methods* 9.7, p. 296-301. ISSN : 15415856. DOI : 10.4319/lom.2011.9.296.
- WILSON, Henry F. et Marguerite A. XENOPOULOS (jan. 2009). « Effects of Agricultural Land Use on the Composition of Fluvial Dissolved Organic Matter ». In : *Nature Geoscience* 2.1, p. 37-41. ISSN : 1752-0894, 1752-0908. DOI : 10.1038/ngeo391.
- WÜNSCH, Urban J., Kathleen R. MURPHY et Colin A. STEDMON (17 oct. 2017). « The One-Sample PARAFAC Approach Reveals Molecular Size Distributions of Fluorescent Components in Dissolved Organic Matter ». In : *Environmental Science & Technology* 51.20, p. 11900-11908. ISSN : 0013-936X, 1520-5851. DOI : 10.1021/acs.est.7b03260.
- YANG, Liyang et al. (avr. 2015). « Tracking the Evolution of Stream DOM Source during Storm Events Using End Member Mixing Analysis Based on DOM Quality ». In : *Journal of Hydrology* 523, p. 333-341. ISSN : 00221694. DOI : 10.1016/j.jhydro1.2015.01.074.
- ZAK, Dominik et al. (jan. 2021). « Sulphate in Freshwater Ecosystems: A Review of Sources, Biogeochemical Cycles, Ecotoxicological Effects and Bioremediation ». In : *Earth-Science Reviews* 212, p. 103446. ISSN : 00128252. DOI : 10.1016/j.earscirev.2020.103446.



# Appendices

## A Définitions et méthodes de calculs métrologiques

### A.1 Définitions

**Biais :**

Estimation d'une erreur systématique (VIM 2012).

**Répétabilité :**

Etroitesse de l'accord entre les indications ou les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés du même objet ou d'objets similaires dans des conditions de répétabilité (VIM 2012).

**Conditions de répétabilité :**

Conditions de mesurage dans un ensemble de conditions qui comprennent la même procédure de mesure, les mêmes opérateurs, le même système de mesure, les mêmes conditions de fonctionnement et le même lieu, ainsi que des mesurages répétés sur le même objet ou des objets similaires pendant une courte période de temps (VIM 2012).

**Linéarité :**

Condition dans laquelle les mesurages effectués sur des solutions d'étalonnage ayant des valeurs de la caractéristique à déterminer couvrant la plage de mesure déclarée du matériel d'analyse/capteurs direct, ont un rapport linéaire avec les valeurs de la caractéristique à déterminer des solutions d'étalonnage (NF EN ISO 15839).

**Performance combinée :**

Combinaison des performances individuelles en conditions contrôlées et exprimée sous la forme d'une incertitude de mesure élargie avec un facteur d'élargissement de 2 (EN 17075).

### A.2 Méthode de calcul :

La répétabilité et le coefficient de variation (CV) sont estimés en calculant l'écart-type sur les 6 mesures réalisées pour chaque solution étalon en utilisant les formules suivantes (équation (15) et équation (16)) :

$$S_{ri} = \sqrt{\sum \frac{(m_{i,moy} - m_i)^2}{n - 1}} \quad (15)$$

$$CV_i = 100 \times \frac{S\{ri\}}{Q_{i,ref}} \quad (16)$$

Avec  $m_i$  la mesure du dispositif de mesure pour la solution étalon  $i$  ;  $m_{i,moy}$  la moyenne des mesures du dispositif de mesure pour la solution  $i$  ;  $n$  le nombre de répétitions ;  $Q_{i,ref}$  la valeur de référence de la solution étalon  $i$ .

Le biais  $b$  est estimé en calculant la moyenne des 6 mesures réalisées pour chaque solution étalon et en soustrayant la valeur de référence de la solution étalon à cette moyenne (équation (17) et équation (18)).

$$b_i = m_{i,moy} - Q_{i,ref} \quad (17)$$

$$b_i\% = \frac{m_{i,moy} - Q_{i,ref}}{Q_{i,ref}} \quad (18)$$

Avec  $b_i$  le biais pour la solution  $i$  ;  $m_{i,moy}$  la moyenne des mesures du dispositif de mesure pour la solution  $i$  et  $Q_{i,ref}$  la valeur de référence de la solution étalon  $i$ .

La linéarité est estimée en calculant l'écart à la droite de régression pour chaque solution étalon selon la procédure suivante :

- Etablir la droite de régression pour les solutions étalon au moyen de la méthode des moindres carrés en considérant la moyenne des 6 mesures réalisées pour chaque niveau d'étalon ;
- Calculer l'écart absolu et relatif à la droite de régression pour chaque mesure dans les solutions étalon.

La limite de quantification est estimée comme 10 fois l'écart type sur les 6 mesures réalisées sur la solution d'étalon au niveau de concentration le plus bas.

La performance combinée est estimée à partir des performances individuelles évaluées en conditions contrôlées.

Ainsi la première étape consiste à exprimer chaque performance en incertitude type comme suit :

- Pour la répétabilité, l'incertitude type,  $s_r$ , est égal au coefficient de variation maximum (CV en %) sur la gamme de mesure sans considérer le premier point d'essai ;
- pour les autres performances, une loi uniforme est considérée, à défaut d'informations supplémentaires concernant la distribution des données.

L'incertitude type est alors (équation (19)) :

$$u = \frac{|X_{max}|}{\sqrt{3}} \quad (19)$$

Où  $X_{max}$  correspond :

- au biais relatif maximal sur la gamme de mesure ;
- ou à l'écart relatif au modèle de linéarité maximal sur la gamme de mesure ;

— ou au changement d'erreur maximale observée pour les facteurs influents.

Les performances individuelles sont ensuite combinées en utilisant une racine carrée de la somme des carrés de chaque performance (équation (20)) :

$$uc = \sqrt{sr^2 + u1^2 + u2^2 + \dots + un^2} \quad (20)$$

Il est nécessaire de s'assurer que toutes les performances individuelles sont exprimées dans les mêmes unités lors de leur combinaison : soit en valeurs absolues soit en relatif (%). Enfin, la performance combinée est exprimée en incertitude élargie avec un facteur de recouvrement  $k = 2$  (équation (21)) :

$$Uc = 2 \times uc \quad (21)$$

# Appendices

## B Supplementary information

### B.1 Map of the site

The monitoring station is situated in *Villeneuve d'Ascq*, near *Lille*, in northern France, on the *Marque River*. Both rural and urban pressures impact this small river. Specifically, on the site of the monitoring, 3 inputs can be highlighted :

- the wastewater treatment plant of *Villeneuve d'Ascq* (150000 inhabitant equivalent) 3 km upstream.
- the *Heron Lake*. Its water are a mix of rainwater and some domestic untreated waters, biologically treated in a chain of lakes ending in the *Heron Lake*. When the level of the Lake is too high, the water is pumped into the *Marque River*.
- the *Petite Marque* is a network of ditches in the middle of fields with a few occasional farms. Agricultural and domestic impacts can be expected.

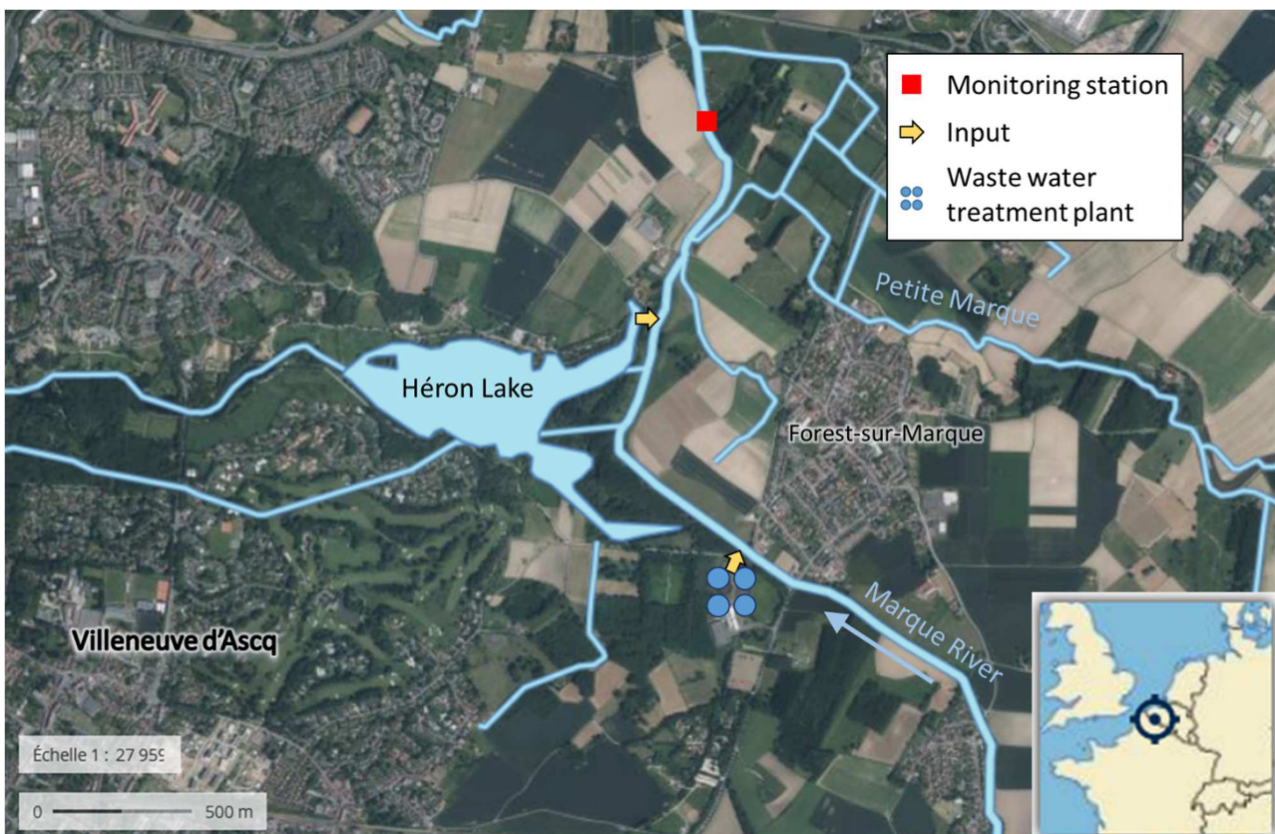


FIGURE 90 – Map of the site

## B.2 First campaign results

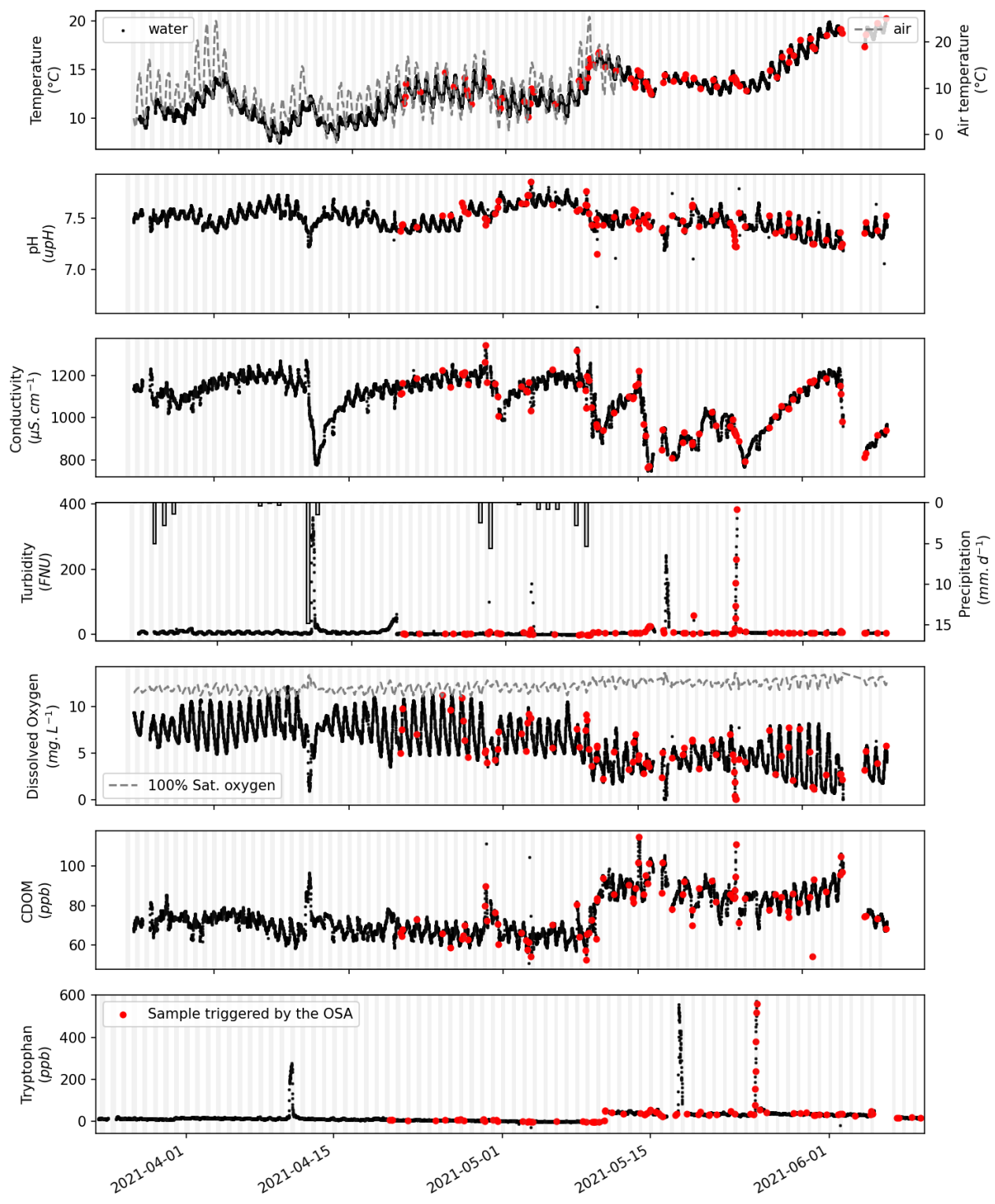


FIGURE 91 – First campaign results

It can be noted that the first big storm was not sampled due to a clogging of the automated sampler.

### B.3 OSA performance during the campaign

	Temperature	pH	Conductivity	Turbidity	Dissolved O <sub>2</sub>	CDOM	Tryptophane
Parameter self-correlation	0.98	0.99	0.97	0.98	0.97	0.96	0.99

FIGURE 92 – Parameter correlation between the original high frequency dataset rebuilt from the samples

	PC1 rebuilt (47 %)	PC2 rebuilt (26 %)	PC3 rebuilt (13 %)	PC4 rebuilt (6 %)	PC5 rebuilt (4 %)	PC6 rebuilt (2 %)	PC7 rebuilt (1 %)
PC1 original (48 %)	<b>0.999</b>	0.039	0.012	0.002	0.001	0.001	0.011
PC2 original (26 %)	-0.039	<b>0.997</b>	-0.055	0.018	-0.027	0.004	0.001
PC3 original (13 %)	-0.014	0.055	<b>0.997</b>	-0.038	-0.005	-0.009	0.011
PC4 original (6 %)	0.001	0.016	-0.039	<b>0.997</b>	0.008	-0.060	-0.011
PC5 original (4 %)	0.002	-0.027	-0.004	-0.008	<b>-0.999</b>	-0.004	-0.003
PC6 original (2 %)	-0.001	-0.003	0.006	-0.061	-0.004	<b>0.996</b>	0.051
PC7 original (1 %)	-0.011	-0.002	0.012	-0.008	-0.003	-0.051	<b>0.998</b>

FIGURE 93 – PCA self-correlation, *i.e.* Tucker congruence coefficient between the original high frequency dataset and the dataset rebuilt from the samples

### B.4 Checking and optimizing the *msv*

The figure 25 page 90 presents the Pearson correlation coefficient between the raw data and the rebuilt data for different ways of sampling. It shows in particular the importance of choosing properly the values of the minimal significant variation, **msv**.

The black points in the figure 94 page suivante correspond to the chosen **msv** for the rest of the study. The values for each parameter can be found in the figure 95 page suivante in the line **msv**. It can be seen that most of the Pearson correlation coefficient are quite good. The lowest is for pH ( $R = 0.79$ ) but this parameter is very noisy so it is not expected to have a perfect correlation.

If the **msv** for a parameter is increased, *e.g.* CDOM **msv** is changed from 2 to 5, a lower sensitivity toward this parameter should be expected. And a decrease in the correlation coefficient is indeed observed, from  $R = 0.84$  to  $R = 0.65$ .

If the **msv** for a parameter is decreased, *e.g.* dissolved oxygen **msv** is changed from 0.5 to 1, smaller variation of oxygen concentration will be detected as significant. Representativity of



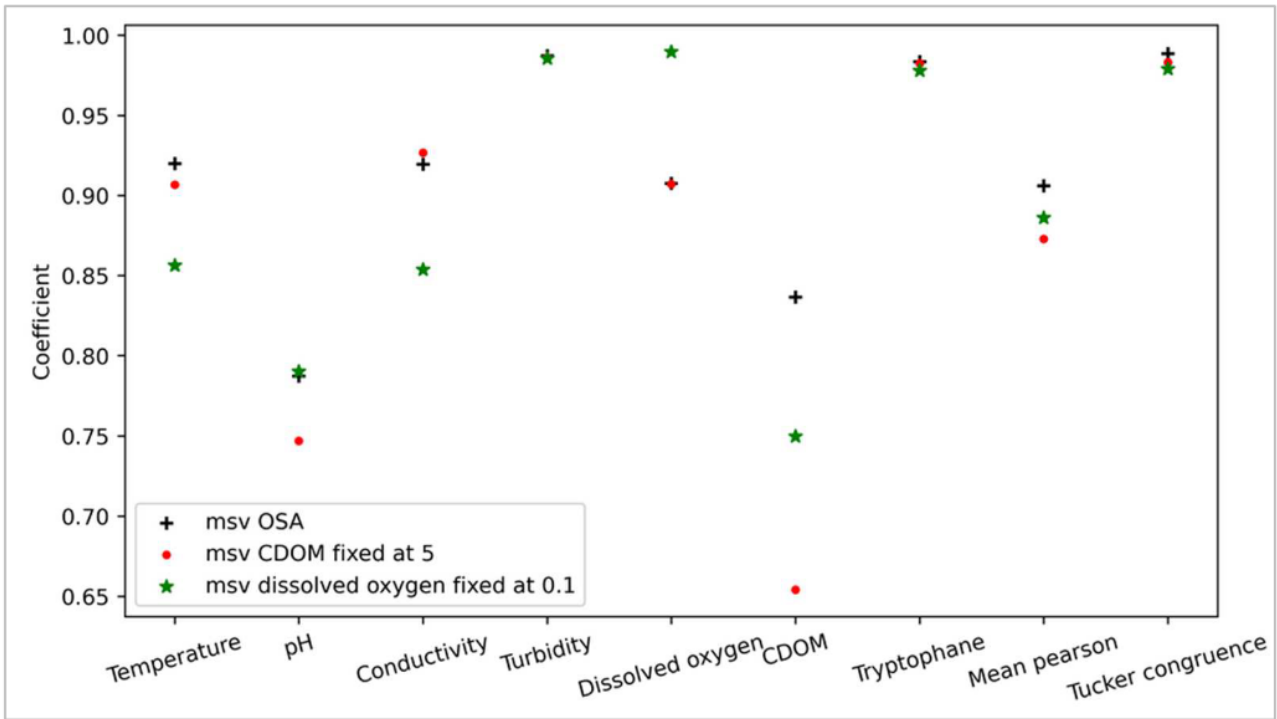


FIGURE 94 – Pearson correlation coefficient between the raw data and the rebuilt data for different values of the **msv**.

	Temp.	pH	Cond.	Turb.	Diss. O <sub>2</sub>	CDOM	Trypt.
<i>msv</i> OSA	0.4	0.1	25	5	<b>0.5</b>	<b>2</b>	5
<i>msv</i> 2 CDOM = 5	0.4	0.1	25	5	0.5	<b>5</b>	5
<i>msv</i> 3 DO = 0.1	0.4	0.1	25	5	<b>0.1</b>	2	5

FIGURE 95 – Values of the *msv* for the seven parameters.

our samples are now increase in term of oxygen ( $R$  goes from 0.91 to 0.99). But it is important to note that over-weighing dissolved oxygen has consequences on the other parameters. Temperature ( $R = 0.92$  to 0.86), conductivity (0.91 to 0.85) and CDOM (0.84 to 0.75) have a lower correlation coefficient, indicating a worst representativity of the sample. In a way, most of the samples are now dedicated to improve the O<sub>2</sub> signal and less are left for the other parameters. Therefore it is important to have a test phase in order to properly balance this **msv** vector.





## Résumé / Abstract

### Développement d'outils pour le suivi de la matière organique dans le bassin *Artois-Picardie*

L'origine et le devenir de la matière organique dans les cours d'eau sont encore mal compris et nécessitent de mettre en place des solutions novatrices en accord avec les problématiques du milieu étudié. Pour ce faire, un laboratoire mobile a entièrement été conçu, construit puis automatisé. Il permet de fournir une structure sécurisée pour installer des appareils de suivi en ligne, dont des sondes de fluorescence, permettant d'effectuer un suivi haute fréquence du site d'étude sélectionné, ici la *Marque Rivière à Hem* (France).

En plus de ces données haute fréquence, ce laboratoire mobile permet de prélever des échantillons, passage nécessaire pour une caractérisation plus aboutie de la matière organique dissoute. Une méthodologie innovante a été mise en place dans le cadre de ce projet, par le biais d'un algorithme de prélèvement optimisé nommé « OSA ». Il se base sur l'analyse des données haute fréquence générée par le laboratoire pour piloter un préleveur-filtreur automatique.

Les échantillons ainsi collectés ont permis d'apporter de plus amples connaissances sur le comportement de la matière organique dissoute de ce site et d'identifier certaines de ses sources. L'influence des stations d'épuration des eaux usées situées en amont du site d'étude a particulièrement été identifiée, montrant un impact important sur la variabilité de la matière organique. La stratégie opérationnelle a également permis de suivre des événements spécifiques et brefs, comme des lessivages de sols suite à de fortes précipitations, présentant des apports de matière organique spécifique.

Mots clés : matière organique, biogéochimie, fluorescence, mesure haute fréquence, mesure *in situ*, automatisation

### Development of tools for monitoring organic matter in the *Artois-Picardie* basin

The origin and fate of organic matter in watercourses are still poorly understood and require the implementation of innovative solutions in line with the problems of the environment studied. For that purpose, a mobile laboratory was entirely designed, built and then automated. It provides a secure structure for embedding on-line monitoring equipment, including fluorescence probes, allowing high frequency monitoring of the selected study site, here the *Marque Rivière* in *Hem* (France).

In addition to this high frequency data, this mobile laboratory allows sampling, a necessary step for a more complete characterisation of dissolved organic matter. An innovative methodology has been developed within the framework of this project, through an optimised sampling algorithm named « OSA ». It is based on the analysis of high frequency data generated by the laboratory to drive an automatic sampler-filter.

The samples collected provided additional insights on the behaviour of dissolved organic matter at this site and allowed identifying some of its sources. The influence of wastewater treatment plants located upstream of the study site was particularly pointed out, showing a relevant impact on the variability of organic matter in the river. The operational strategy also made it possible to monitor specific and short events, such as soil leaching following heavy rainfalls, with specific organic matter inputs.

Keywords : organic matter, biogeochemistry, fluorescence, high frequency measurement, *in situ* measurement, automation