

# Réseau de mesures haute fréquence Carboseine: validation métrologique et indicateurs du fonctionnement trophique

Groleau Alexis<sup>1\*</sup>, Escoffier Nicolas<sup>1</sup>, Bensoussan Nathaniel<sup>2</sup>, Flipo Nicolas<sup>3</sup>, Poulin Michel<sup>3</sup>, Vilmin Lauriane<sup>3</sup>, Bernard Cécile<sup>4</sup>, Rocher Vincent<sup>5</sup>, Métivier François<sup>6</sup>.

<sup>1</sup> Laboratoire de Géochimie des Eaux. Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, IPGP, UMR 7154, CNRS, F-75205 Paris, France.

<sup>2</sup> IPSO FACTO. Pôle Océanologie et Limnologie. 4, rue de Tilsit, F-13006 Marseille. [www.ips-o.fr](http://www.ips-o.fr)

<sup>3</sup> Centre de Géosciences. Systèmes Hydrologiques et Réservoirs. Mines ParisTech. 35, rue Saint-Honoré. 77305 Fontainebleau

<sup>4</sup> FRE3206, Muséum National d'Histoire Naturelle -CNRS

<sup>5</sup> SIAAP - Direction du Développement et de la Prospective. 82 avenue Kléber - 92700 - Colombes

<sup>6</sup> Laboratoire Dynamique des Fluides Géologiques. Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, IPGP, UMR 7154, CNRS, F-75205 Paris, France

\* personne à contacter: Alexis Groleau: [groleau@ipgp.fr](mailto:groleau@ipgp.fr)

## 1 Introduction

### 1.1 Rappel de l'apport du bloc BHR dans la phase 6 du Piren Seine

Dans le cadre général du pilier Biogéochimie de l'Axe Fluvial (BAF), Le bloc Biogéochimie Haute Résolution (BHR) vise à bénéficier de l'architecture et de l'investissement matériel du projet CARBOSEINE (Financement R2DS 2011-2013, <http://carboseine.ipgp.fr/>), pour documenter les concentrations des éléments liés à la réactivité du carbone dans la Seine à l'aval de Paris. Le bloc BHR s'intéresse au fonctionnement trophique et au métabolisme de la Seine.

Les objectifs généraux du bloc BHR pour la phase 6 sont : (1) de quantifier le fonctionnement trophique de la Seine à partir des mesures haute fréquence de qualité de l'eau, (2) de construire des indicateurs du fonctionnement trophique, (3) d'estimer les flux de CO<sub>2</sub> à l'interface eau atmosphère. Ces objectifs généraux sont focalisés sur le chenal principal de la Seine à l'aval de Paris, en 3 différentes stations, sur de longues périodes, à partir de mesures haute résolution ; Ils visent à associer ces flux aux processus qui les génèrent, et à quantifier la contribution respective des processus géochimiques et biologiques.

Le bloc BHR abordera ses différents objectifs avec une méthode commune : coupler les observations et mesures haute résolution, les schémas conceptuels et cinétiques des processus, avec la modélisation ProSe (Figure 1).

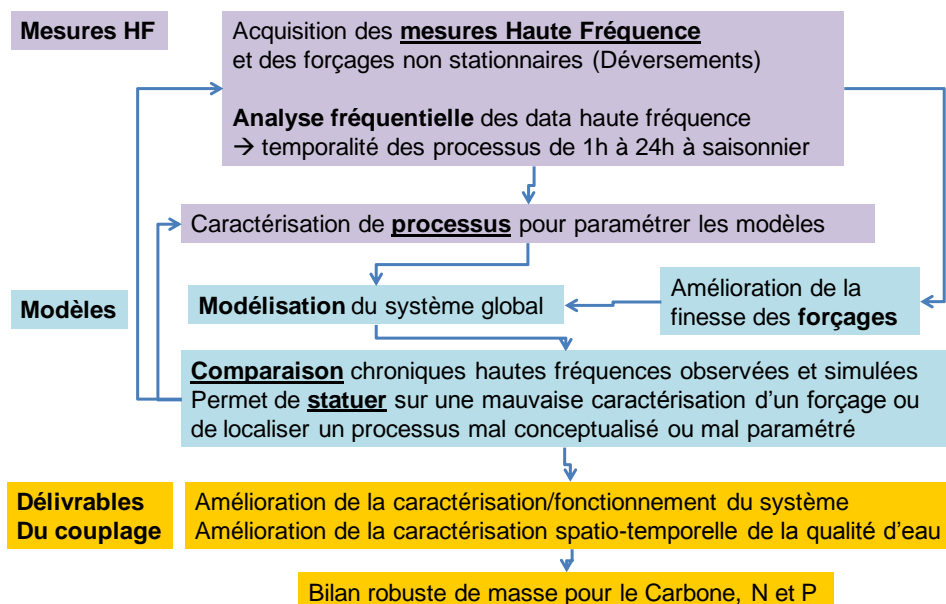


Figure 1: Méthodologie générale du bloc BHR

## 1.2 Objectifs 2012

Pour l'année 2012, l'un des objectifs principaux était d'installer les stations de mesures aval (Andrésey) et amont (Suresnes) pour finaliser l'ensemble du réseau de mesure Carboseine.

A côté de cet objectif opérationnel, nous avons poursuivi les validations métrologiques des différents capteurs. En collaboration avec le MNHN, une signature spécifique de fluorescence a été réalisée afin de calibrer la sonde de mesure de chlorophylle pour les groupes d'algues spécifiques à la Seine.

En partenariat avec le SIAAP, nous avons fiabilisé les problèmes rencontrés pour la mesure de la turbidité, en équipant les nouvelles stations d'un dispositif d'auto nettoyage.

Deux nouveaux types de capteurs ont également été déployés sur le site de Bougival afin de tester leur adéquation avec la stratégie de mesure Carboseine. Dans le présent rapport, nous présentons les premiers résultats obtenus pour le capteur optique Spectrolyser S::can de mesure du Carbone Organique Dissous (COD/COT/Suva). Des mesures ont également été réalisées avec un granulomètre laser LISST Streamside, mais l'analyse complète des données obtenues n'a pu être totalement finalisée, les résultats seront donc présentés en 2013.

Un autre aspect essentiel de nos actions concerne la construction d'indicateurs trophiques du métabolisme de l'écosystème. Sur la base des mesures haute fréquence acquises et validées en 2011, une méthode de traitement des séries temporelles d'oxygène dissous combinée aux séries temporelles de chlorophylle *a* été mise en œuvre.

## 2 Extension du réseau et évolution technologique des stations de mesures

### 2.1 Station aval du réseau Carboseine: Andrésey

La station d'Andrésey a été installée début Mai 2012 sur l'ouvrage de Voies Navigables de France (VNF) (PK 728.7). Géographiquement, le site d'implantation est localisé à l'aval immédiat de la confluence Seine-Oise et à 8 km du rejet de la station Seine Aval d'Achères (Figure 2)



**Figure 2: Vue aérienne du site d'implantation de la station N°3 du réseau Carboseine à l'aval de la confluence Seine-Oise et du rejet de la station Seine-Aval.**

La station d'Andrésey se distingue de celle en place à Bougival par une évolution structurelle qui implique le remplacement du flotteur par une structure dite « à quai ». En termes d'instrumentation, on retrouve les capteurs déjà en place sur la station de Bougival. Les principales évolutions techniques concernent l'interfaçage du capteur Cycle P (Wetlabs) ainsi que le positionnement des sondes Mp6 (Nke) et FPIII (bbemoldaenke) désormais dans le sens du courant pour éviter un dépôt trop important des matières en suspension (MES) sur les optiques de mesure. De plus, les limitations observées à Bougival sur l'encrassement du capteur de turbidité (Seapoint) ont conduit à l'intégration sur la sonde Mp6 d'un système antifouling par essuie-glace (Zebratech). Le descriptif structurel et technique de la station est résumé sur la Figure 3.

La station n'est actuellement pas encore interfacée sur l'IHM Startmel (<http://carboseine.ipgp.fr/>) pour la visualisation et l'export des données. Depuis son installation, la station a fonctionné correctement et affiche un taux de couverture global estimé à 90%. Les autres points de satisfaction résident dans l'interfaçage nominal du capteur Cycle P (Wetlabs) au sein du système et dans l'efficacité du système antifouling du capteur turbidité. La métrologie des capteurs est globalement validée. Le seul problème conséquent rencontré concerne un dysfonctionnement de l'interfaçage des nouvelles générations de spectrofluorimètres FP-III. Un correctif hardware est en phase de test d'endurance chez Nke.

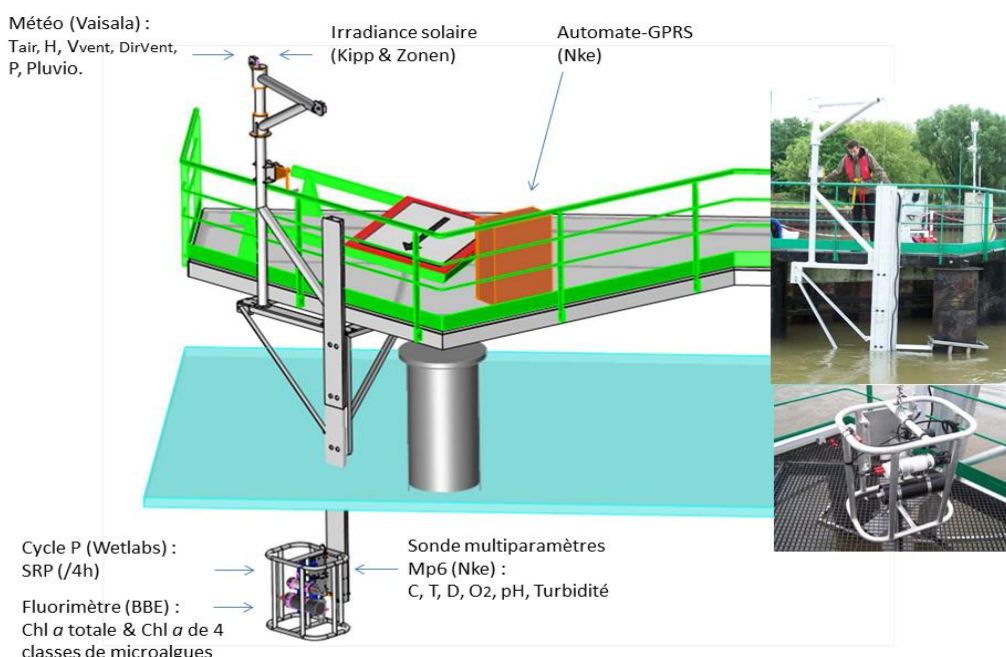


Figure 3: Descriptif technique de la station d'Andrésy

## 2.2 Station Amont du réseau Carboseine: Suresnes

La station n°1 de Suresnes a été installée le 07/06/2012 sur l'ouvrage de VNF (PK 673.2) à l'amont immédiat du seuil de barrage. La localisation du site d'implantation est donnée sur la Figure 4.



Figure 4: Vue aérienne du site d'implantation de la station N°1 du réseau Carboseine

Les évolutions techniques de cette station sont exactement les mêmes que celles d'Andrésy concernant l'instrumentation scientifique. Les capteurs sont également supportés par une structure mécanique à quai. La station est interfacée avec l'IHM Startmel depuis le 16/06/2012 et affiche un taux de couverture global extrêmement satisfaisant de 95%. Les principales limitations concernent l'interfaçage du nouveau

spectrofluorimètre FP-III et le défaut de fonctionnement du capteur Cycle P (Wetlabs) qui implique un retour en usine.

L'ensemble des 3 stations couvre désormais un bief de Seine long de 55 km intégrant les arrivées des principaux déversoirs d'orage et de deux stations de traitement des eaux de l'aval parisien (Figure 5). En linéaire cartographique, ces 3 sites d'étude sont à des distances relatives encore plus proches. Cette dichotomie sera à considérer dans l'étude des forçages environnementaux et anthropiques agissant de manière globale à l'échelle de la zone d'étude par rapport à ceux qui auront une influence plus ponctuelle lors de l'écoulement de la rivière.

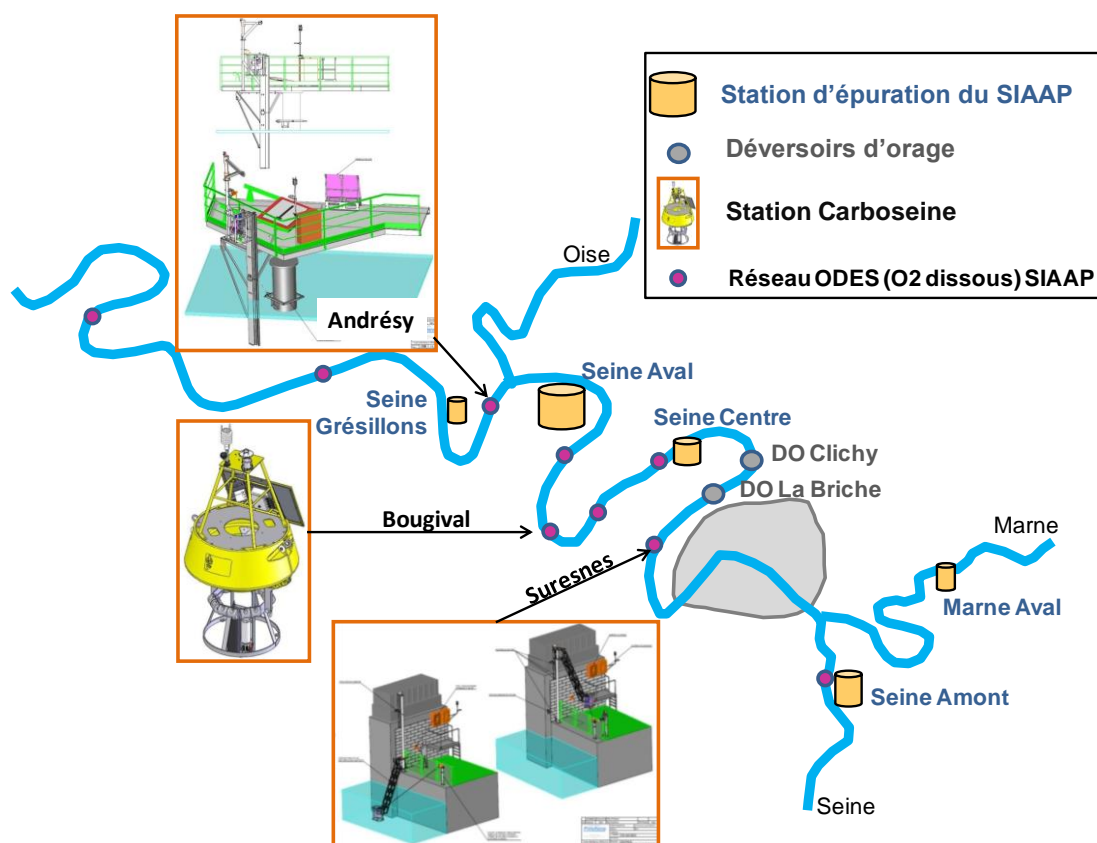


Figure 5: Position des stations de mesure Carboseine relativement aux différents ouvrages du SIAAP.

### 3 Améliorations de la métrologie des capteurs et validation

#### 3.1 Calibration spécifique de la sonde BBE Chlorophylle-*a*

Un nouvel aspect de la métrologie des données brutes enregistrées par la sonde fluorimétrique a consisté à adapter la calibration usine avec une calibration spécifique aux groupes phytoplanctoniques dominants rencontrés dans l'écosystème Seine. Des expérimentations *in vitro* ont été réalisées au MNHN, dédiées à l'étude de la variabilité d'estimation de la biomasse phytoplanctonique chlorophyllienne réalisées par les spectrofluorimètres (FP-III, bbe-moldaenke) des stations Carboseine. Ce travail vise à qualifier les avantages et limites de ce type de capteur afin d'évaluer plus précisément le niveau de robustesse de l'évaluation de la chlorophylle *a* par fluorescence. Cette étape constitue un prérequis indispensable pour estimer l'incertitude associée à la quantification de la biomasse phytoplanctonique totale (et son attribution) qui sera la variable utilisée pour normaliser les résultats de production communautaire en termes de productivité. La méthodologie complète ainsi que les résultats détaillés obtenus feront l'objet d'une publication qui sera rédigée au premier semestre 2013.

Dans ce rapport, nous présentons uniquement le résultat final produit par cette étape de calibration. Les signatures de Fluorescence Spécifique (SFS), appelées aussi Finger print, ont été déterminées pour des

cultures de *Nitzschia linearis* (Diatomée) & *Pediastrum boryanum* (Chlorophycée). Ces deux espèces d'algues ont été choisies car présentes en Seine et en Marne, et appartenant aux deux grands groupes principaux se développant dans la Seine que la sonde peut discriminer.

La calibration réalisée permet d'améliorer considérablement la pente de la régression linéaire entre les résultats obtenus par fluorimétrie et ceux issus de la méthode normalisée par détection spectrophotométrique après extraction pigmentaire (NF T90-117, 1999 ; adaptée concernant le solvant d'extraction (Rocher *et al*) (Figure 6). Le facteur correctif à appliquer sur les mesures brutes devient mineur puisque la pente de la droite de régression linéaire s'approche de 1. ( $\text{Chl a tot\_FP11} = 1.14 \times \text{Chl a-Extraction}$ ). Cette étape de calibration à l'aide d'espèces phytoplanctoniques représentatives de l'écosystème étudié est par conséquent essentielle pour que la sonde puisse fournir des valeurs cohérentes de chlorophylle. Si cette étape n'avait pas été réalisée, la relation entre les analyses contradictoires de chlorophylle par extraction avec les mesures de la FP-bbe aurait conduit à une sous estimation forte de la biomasse chlorophyllienne (calibration "usine" sur Figure 6).

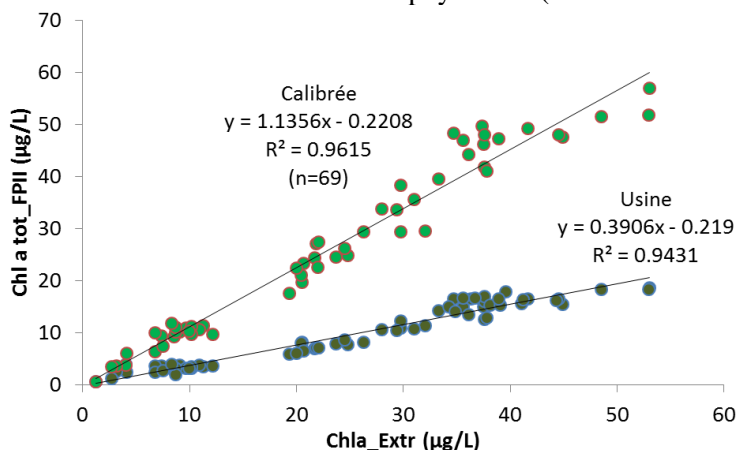


Figure 6: comparaison de la validité des résultats obtenus pour Bougival avec la sonde BBE en fonction des SFS appliquées, calibrée = SFS spécifique Seine, Usine = SFS d'origine

L'intérêt de la sonde BBE est également de pouvoir discriminer l'attribution de la biomasse totale entre 4 principaux groupes phytoplanctoniques. Ainsi en utilisant la SFS Seine, la corrélation entre concentrations du groupe dominant diatomées, et mesures de biovolumes cellulaires par microscopie est hautement significative (Figure 7).

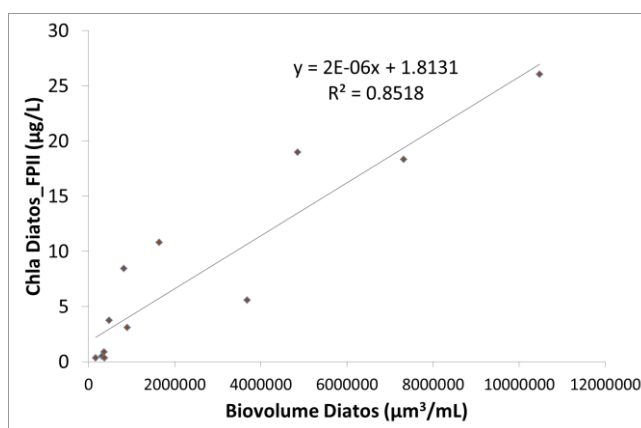


Figure 7: détermination par comptage au microscope optique des biovolumes cellulaires de diatomées et valeurs mesurées par la sonde BBE pour le groupe d'algues correspondants (n=12 ; aout 2010 - mars 2012)

Pour fiabiliser cet outil vis à vis de la biodiversité de l'écosystème, il conviendra de confirmer à moyen terme la robustesse des nouvelles signatures définies sur les différentes typologies de blooms observables en Seine.

## 3.2 Turbidité, encrassement et anti fouling

### 3.2.1 Relation Turbidité MES en Seine

Pour les stations Carboseine, un capteur à néphélométrie Seapoint est utilisé, ce qui représente la meilleure technologie disponible étant donné les faibles turbidités enregistrées en Seine (la plupart du temps inférieure à 40 NTU). L'angle de détection n'est pas de 90° mais forme un angle entre 15° et 150°.

La mesure de turbidité permet de donner une indication sur les concentrations de matières en suspension qui se trouvent dans le milieu. Ce phénomène étant très dépendant du milieu où sont faites les mesures, une courbe de corrélation est nécessaire entre turbidité et MES afin d'utiliser la mesure haute fréquence de turbidité comme proxy de la charge particulaire de la masse d'eau en MES (Grayson, 1995).

Cependant, la mesure en milieu naturel pose quelques problèmes. Tout d'abord, les capteurs turbidité sont sensibles à l'encrassement, phénomène appelé « fouling ». Il est établi que la mesure de turbidité est améliorée quand la surface du lecteur optique est automatiquement nettoyée pour enlever les particules fines et les microorganismes, avant chaque mesure.

L'objectif des mesures de turbidité en continu est d'estimer les taux de MES en Seine. Pour cela il faut réaliser des mesures de turbidité et de MES sur les mêmes échantillons. Cette étude a été réalisée par la DDP du SIAAP, les résultats complets sont présentés dans le rapport de stage de Laurent Schutz (Schutz, 2012).

Les prélèvements d'eau de Seine sont réalisés soit manuellement dans des flacons Nalgènes en polyéthylène rincés trois fois, soit avec un préleveur automatique ISCO 6712, réfrigéré par pains de glace, doté de 24 flacons de 1 L en polypropylène. Une crépine nettoyée est montée à l'extrémité du tuyau du préleveur qui plonge dans la Seine.

La turbidité des échantillons est mesurée avec un turbidimètre Hach Lange 2100P préalablement calibré avant chaque analyse par des solutions de formazine de turbidité connue (<0,1 – 20 – 100 – 800 NTU).

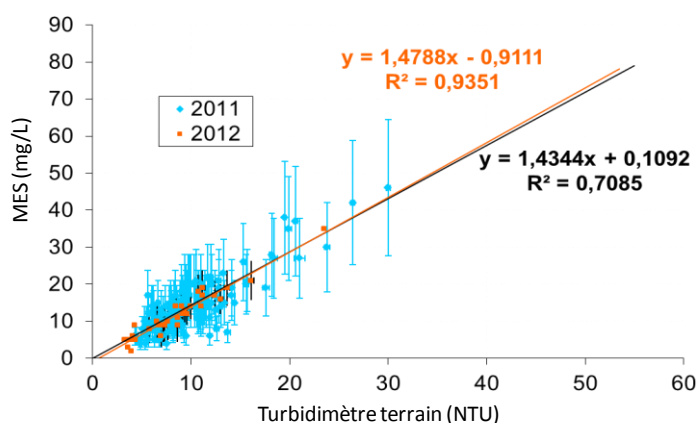


Figure 8: Relation MES et Turbidité en Seine 2011-2012 (SIAAP)

La relation MES - turbidité en Seine avec le turbidimètre de terrain Hach Lange est relativement satisfaisante pour les deux années étudiées (Figure 8). La droite de corrélation qui en découle donne un coefficient directeur qui permet de passer des valeurs de turbidité à des équivalent MES.

### 3.2.2 Encrassement du turbidimètre Carboseine

Afin de déterminer la vitesse d'encrassement du turbidimètre Carboseine à la station de Bougival (non équipé d'un système de nettoyage), trois campagnes ont été réalisées en avril 2012. Un exemple de résultats tirés de ces trois campagnes est présenté pour les 4 et 5 avril, alors que le débit de la Seine varie entre 160 et 170 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> (Figure 9).

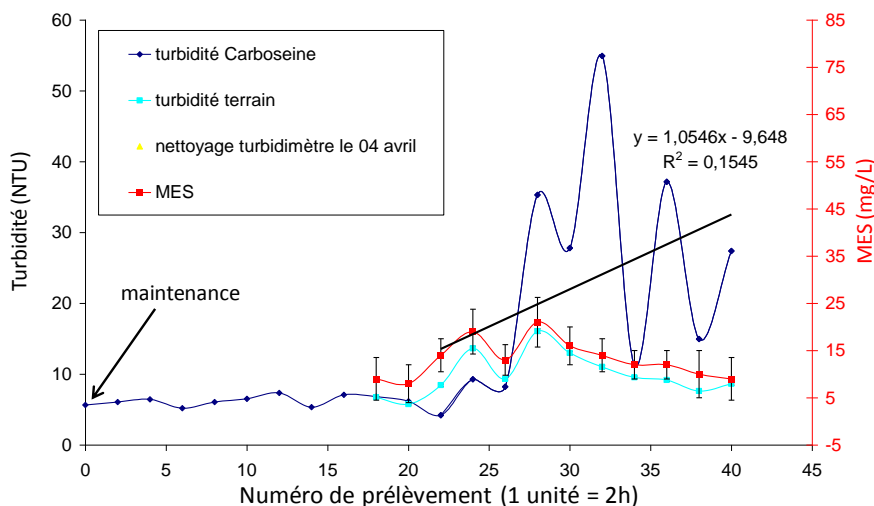


Figure 9 : vitesse d'encrassement du turbidimètre Carboseine lors d'une campagne de mesure à Bougival (4 et 5 avril 2012)

La synthèse de ces trois campagnes réalisées par le SIAAP montre que le turbidimètre Carboseine à Bougival donne des résultats fiables pendant une vingtaine d'heures après une opération de maintenance. Ensuite, la turbidité augmente en s'éloignant des références avec une forte variabilité (Figure 9). La vitesse d'augmentation des valeurs de turbidité une fois le capteur encrassé est comprise entre 0.75 et 1 NTU par heure. Ce qui donne suivant la corrélation turbidité/MES entre 1 et 1.4 équivalent MES. Ces données d'encrassement sont beaucoup trop rapides, pour pouvoir utiliser ces données de turbidité.

### 3.2.3 Métrologie de la turbidité sur les nouvelles stations Carboseine équipées d'un balai rotatif

Le balai rotatif (Zebratech, Inc) a été mis en place pour les stations d'Andrésy et de Suresnes et il effectue un aller-retour toutes les 6 heures (paramétrage réglable). L'encrassement a été étudié avec le balai en action durant 2 mois.

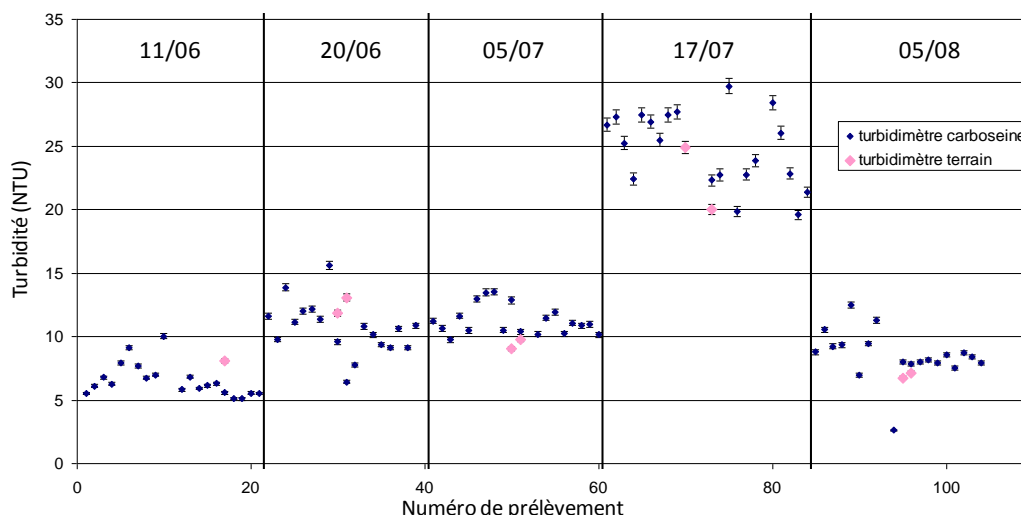


Figure 10: comparaison des valeurs mesurées par le turbidimètre carboseine équipé du balai rotatif avec les mesures du turbidimètre de terrain

Pour l'ensemble de la période observée l'adéquation entre turbidité *in situ* carboseine et mesures contradictoires au turbidimètre de terrain est satisfaisante (Figure 10). Les valeurs les moins proches entre les deux systèmes de mesures peuvent néanmoins présenter un facteur 3 d'écart pour certaines campagnes de

mesure. Ce type d'observation peut être considérée comme convenable, car régulièrement rencontrée pour les sondes de turbidité de mesure en continu. Ainsi le dispositif à balai rotatif ajouté sur le turbidimètre Seapoint apporte une solution pérenne au problème d'encrassement constaté à Bougival.

## 4 Test d'un nouveau capteur: Carbone organique dissous

Un capteur *in situ* pour la mesure du COD/COT/uv254/nitrate a été acquis en 2012 pour tester et valider la qualité de la mesure en continu de ces paramètres en Seine. Il s'agit du modèle Spectrolyser de la marque S::CAN qui réalise un spectre d'absorbance entre 220nm et 734,5nm avec un pas de 2.5nm. A partir des spectres obtenus, un algorithme interne calcule la concentration en carbone organique dissous et total, la turbidité, les nitrates et le SUVA (UV254/COD). Dans la présente étude nous avons avant tout focalisé sur le COD/COT.

### 4.1 Contrôle de calibration du capteur au laboratoire

Pour comparer les valeurs de COD et COT mesurées par la sonde Spectrolyser, un analyseur de laboratoire Shimadzu TOC-Vcsh est utilisé. Des solutions standards de phtalate de potassium de concentrations en carbone connues ont été fabriquées, selon les niveaux régulièrement retrouvés en Seine (1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5mgC/L). Ces solutions ont été préalablement contrôlées sur l'analyseur Shimadzu ( $COD_{shimadzu}=1.02x_{standard}$ ,  $r^2=0.978$ )

La sonde est testée selon trois protocoles au laboratoire: (1) sur les solutions standards [1 - 5] mgC/L, (2) sur des eaux de Seine filtrées afin d'éviter d'éventuels artefacts liés à la présence de particules, (3) sur des eaux de Seine non filtrées.

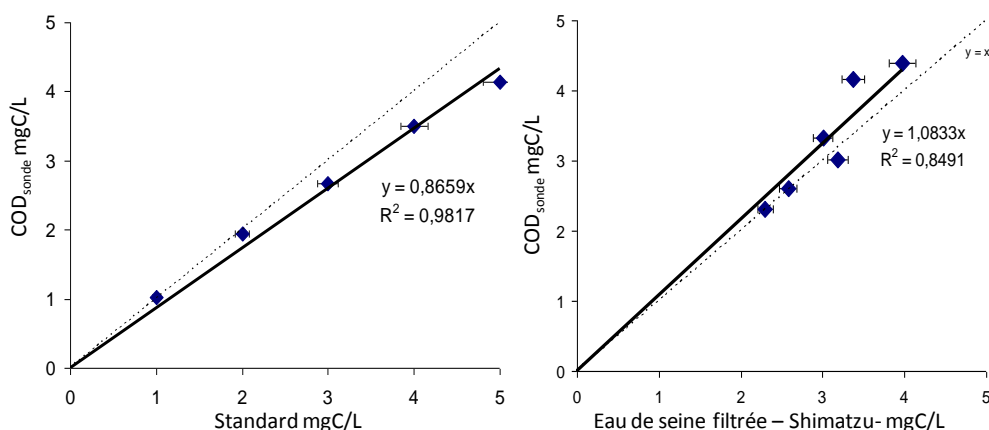


Figure 11: Tests de la sonde spectrolyser avec standard KHP et eaux de Seine filtrées

La sonde sous-estime légèrement la valeur de COD dans les standards (Figure 11) puisque le coefficient directeur de la droite de régression est de 0.87. En revanche, les mesures enregistrées sur les eaux de Seine filtrées ne présentent plus ce décalage, puisque la pente remonte à 1.08.

Lorsque l'on analyse des échantillons de Seine bruts, on teste l'influence des matières en suspension sur l'estimation du COD. Aucun effet significatif des particules n'est observable, la pente de régression est quasi identique aux échantillons de Seine filtrés (Figure 12). Le COD est donc toujours bien évalué en condition de laboratoire (10% d'erreur).

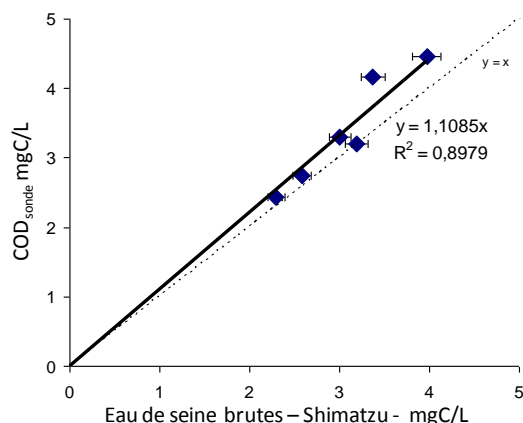


Figure 12: Test de la sonde spectrolyser sur eaux de Seine brutes

## 4.2 Mesures *in situ* à Bougival

La sonde a été déployée en Seine à Bougival en juin 2012. Une campagne de validation des mesures sur 15 heures a été effectuée avec un prélèvement toutes les deux heures. Les résultats sont satisfaisants : sur les 9 valeurs de contrôle réalisées, 5 se recouvrent sur l'incertitude de mesure. Pour les 4 autres points qui ne remplissent pas cette condition, l'écart moyen est de 0.38 mgC/L, ce qui correspond à un écart relatif de 10% (Figure 13). Ce type d'ordre de grandeur peut être considéré comme satisfaisant, mais nécessite d'être confirmé sur un déploiement long.

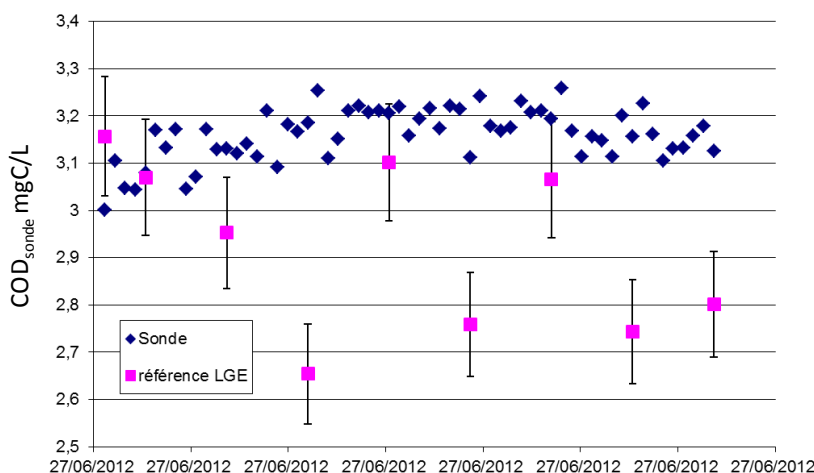


Figure 13: Mesures comparées de COD sur 15 heures à Bougival: sonde et analyses shimadzu (référence LGE)

## 4.3 Système de prévention de l'encrassement du capteur

La sonde est équipée d'un système de nettoyage par bullage d'air comprimé. Une électrovanne se déclenche à intervalle réglable, entraînant le déclenchement d'un compresseur situé à quai. Les bulles sont amenées sur la fenêtre optique afin d'empêcher que l'encrassement ne se dépose trop rapidement. Ce système sert à ralentir la progression du dépôt d'algues et de MES, mais il n'empêchera pas totalement la formation d'un fouling sur la fenêtre de lecture, qui modifiera alors la bonne lecture des paramètres.

Un premier test de vitesse d'encrassement du capteur a été réalisé les 26 et 27 juin 2012 à Bougival.

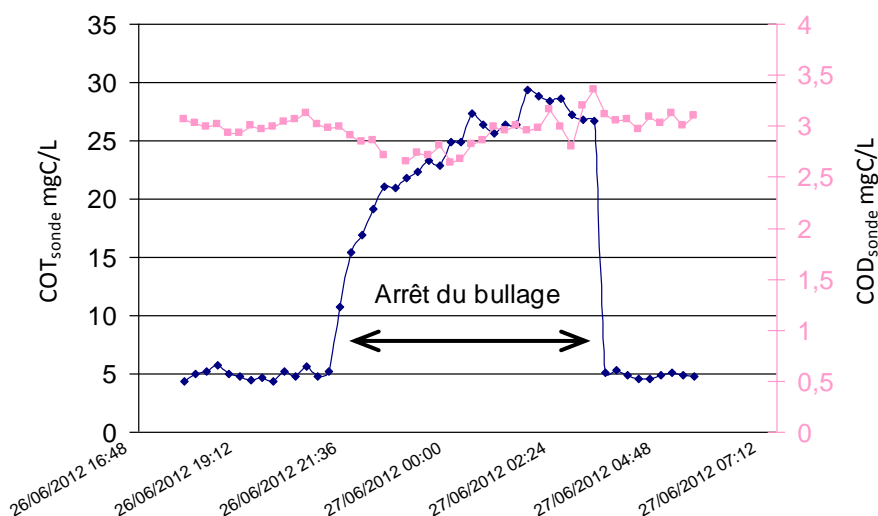


Figure 14: Influence de l'arrêt du bullage sur les données COD/COT

Plusieurs observations ont été mises en évidence lors de ce test (Figure 14). Un encrassement important se développe instantanément après l'arrêt du bullage, les valeurs de turbidité (non représentées ici) augmentent avec la même dynamique que celle du COT. Le système de nettoyage est néanmoins efficace puisque les valeurs de COT et de turbidité retombent tout de suite à un niveau normal dès qu'il est remis en route. Le COD semble également affecté par l'encrassement avec une légère diminution de sa concentration, mais l'écart reste faible. Le nettoyage est donc indispensable avant chaque mesure.

Après seulement 8 jours de déploiement en Seine un encroutement beige très prononcé est observé sur la fenêtre optique (Figure 15). La morphologie et la granularité de ce dépôt semble correspondre à du calcaire. L'hypothèse la plus vraisemblable de formation de cette calcite combine probablement plusieurs facteurs. Le bullage de l'air atmosphérique comprimé apporte une pCO<sub>2</sub> de 400 ppm, alors qu'en Seine, la pCO<sub>2</sub> est de 3500 ppm (celle-ci a été mesurée à l'aide d'un équilibrateur couplé à un analyseur infra rouge LI 820 la même semaine que le déploiement de la sonde). Le CO<sub>2</sub> de la Seine va donc être dégazé localement, et entraîner dans l'environnement direct des bulles une augmentation de pH. Celle-ci va favoriser la précipitation de la calcite par déplacement de l'équilibre chimique du système carbonate vers le CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Toutefois, le phénomène se produit uniquement sur le corps de la sonde en inox qui s'avère a priori une surface préférentielle à la précipitation. La fenêtre transparente traversée par la lumière d'analyse n'est pas touchée non plus. Dès lors, au fur et à mesure du dépôt sur le corps de la sonde, le dépôt finit par atteindre les bords de l'œil de lecture. Cela affecte la bonne mesure UV/VIS de la sonde et entraîne des valeurs de COD faussés (augmentation). Après un nettoyage physico-chimique, les valeurs reviennent à leur niveau normal (Figure 15).

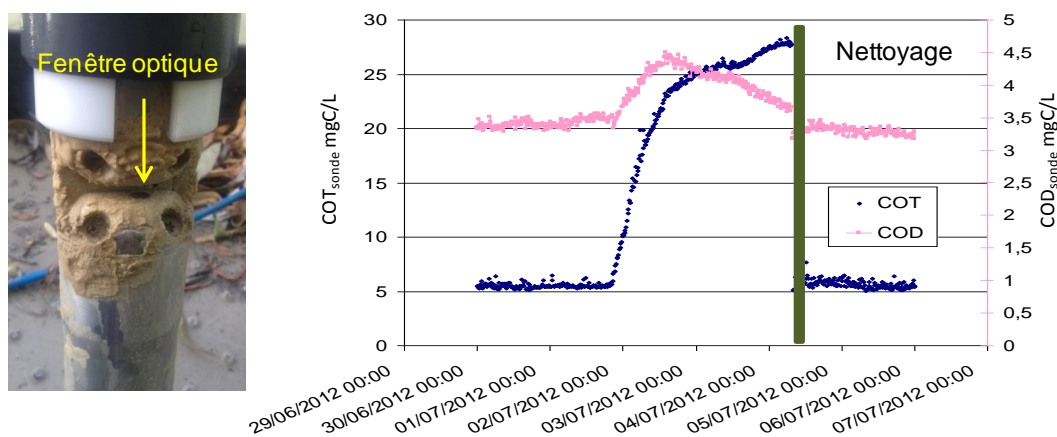
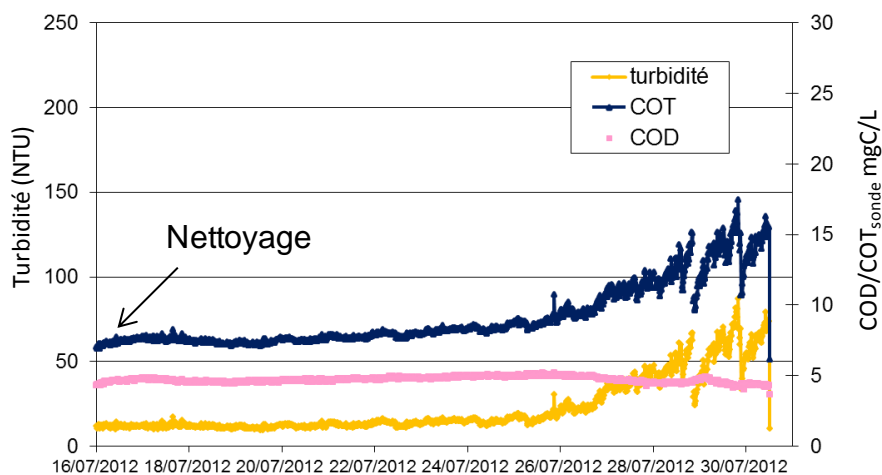


Figure 15: photo du dépôt de calcite sur la sonde et influence sur les données COD/COT

Le dispositif de bullage d'air comprimé a donc du être désactivé. Pour ralentir l'encrassement un essai de disposition de la sonde à l'horizontale a été réalisé. De cette manière la fenêtre de lecture se situe dans le flux d'eau, les surfaces de lentille sont placées à l'horizontale. La sédimentation particulière limitée combinée à un hydro-curage naturel pourrait constituer une alternative. Un déploiement de 2 semaines a été réalisé après nettoyage de la fenêtre de lecture (Figure 16).



**Figure 16: COD, COT, Turbidité durant deux semaines avec sonde en position horizontale**

L'encrassement est moins rapide, mais est observable après 8 à 9 jours. A ce jour, cette alternative n'est pas compatible avec les objectifs et les possibilités de maintenance pour Carboseine.

La mesure à haute fréquence du COD/COT Suva se heurte donc pour la Seine à une inadéquation du système anti-fouling proposé par le constructeur. D'autres solutions anti-fouling existent (balais, ultrasons) mais elles ne pourront pas être testées avec la sonde spectrolyser.

## 5 Bilan des observations 2012

### 5.1 Efflorescence phytoplanctonique printanière

En 2012, les seules séries temporelles concernant la chlorophylle-*a* proviennent de la station Bougival puisque les stations Andrésey et Suresnes ne sont toujours pas opérationnelles vis à vis de ce paramètre (cf par. 2). En 2012, un début d'efflorescence a pu être enregistré en février, mais le processus s'est arrêté début mars. La comparaison des biomasses mesurées à Bougival témoigne du caractère très différent de ces deux années pour le développement du phytoplancton dans cette zone (Figure 17). Une analyse de l'ensemble des données disponibles devra être réalisée pour étudier les hypothèses pouvant expliquer cette différence interannuelle.

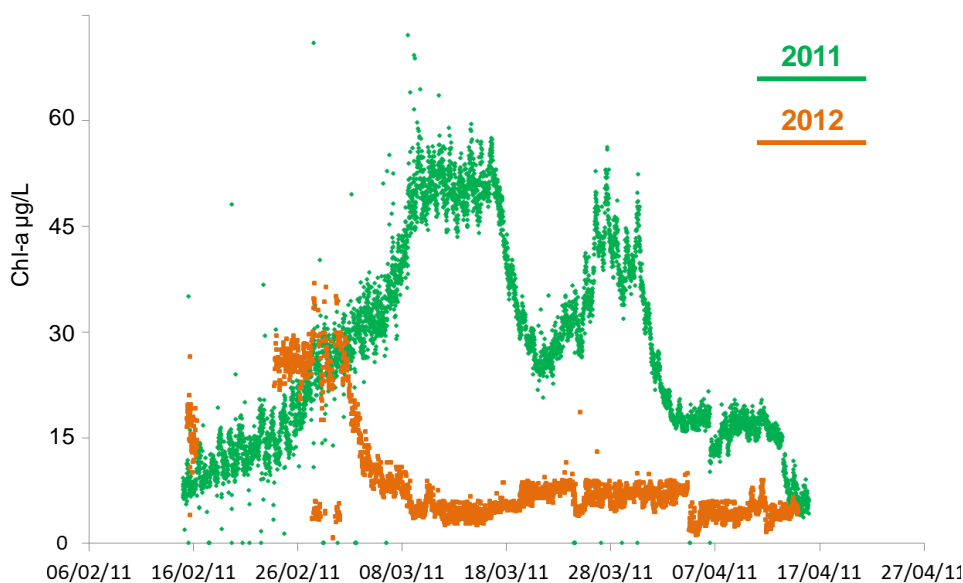


Figure 17: Comparaison des blooms printaniers à Bougival en 2011 et 2012

### 5.2 Mesure en continu du phosphate à Bougival

Le taux de couverture des mesures de phosphate à Bougival avec le capteur CycleP est de 50% sur l'année 2012. La fréquence de mesure a été fixée à 4 heures afin d'optimiser la consommation de réactifs et énergétique. Les pannes rencontrées sont liées (1) à la fin non anticipée de la disponibilité des réactifs dans le capteur, (2) à des épisodes de bouchage de la crépine de prise d'échantillon (maille 10µm), (3) au délai d'information de mise en défaut (le capteur stocke les données sans les émettre), et (4) au délai de remise en service qui peut ne pas être immédiat. L'ensemble de ces points doit être amélioré par l'interfaçage de ces capteurs sur les stations de Suresnes et d'Andrésey, ainsi le taux de couverture doit nécessairement remonter.

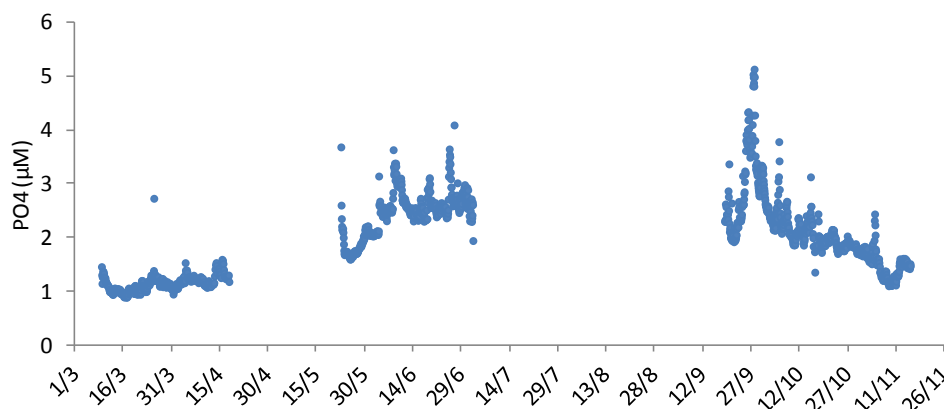


Figure 18: Concentration en phosphate à Bougival mesurées par le capteur CycleP WetLabs en 2012

Pour les périodes documentées et validées, la variabilité de la concentration en phosphate dissous est relativement importante (Figure 18). Sur l'ensemble des données 2012, la concentration en Seine varie d'un facteur 5. Pour des périodes plus courtes d'une semaine à 15 jours, la variation de concentration peut atteindre un facteur 2 à 3.

Une analyse plus aboutie de l'ensemble du jeu de données 2011-2012 doit être menée en 2013 afin de préciser la fréquence et l'amplitude des variations de la concentration en phosphate dissous. La seconde étape consistera à investiguer les processus responsables de cette variabilité temporelle.

### 5.3 Station Carboseine Suresnes

En raison de contraintes logistiques et opérationnelles, seule la station de Suresnes est interfacée avec le traitement automatique des données (STARTmel). Pour le second semestre 2012, les données brutes à ce jour disponibles ne concernent donc que cette station, la station d'Andrésy devant être interfacée avec STARTmel au début 2013.

De juin à novembre 2012, le taux de couverture pour Suresnes est de 95%. Les séries de données ont pu être validées selon la méthodologie établie en 2011 pour la station Bougival (Rapport Piren 2011, Groleau *et al.*).

En revanche, la caractéristique de l'emplacement de la station de Suresnes semble provoquer des interférences sur les valeurs de pH et de conductivité à certaines périodes de l'été (Figure 19). Ces augmentations de pH associées à des diminutions de conductivité spécifiques sont calées sur un cycle journalier. Lors d'une opération de maintenance sur site, il a clairement pu être établi qu'il s'agissait d'un encrassement de l'électrode pH et de l'électrode de conductivité. Cet encrassement est très peu prononcé, car très peu visible, et pourrait probablement être constitué d'un biofilm. Celui-ci générerait un microenvironnement autour des électrodes, créant ces artefacts. Nous avons ainsi pu définir que sur ce site, la fréquence de maintenance optimale sera de 15 jours en été afin d'éviter ce type de problème.

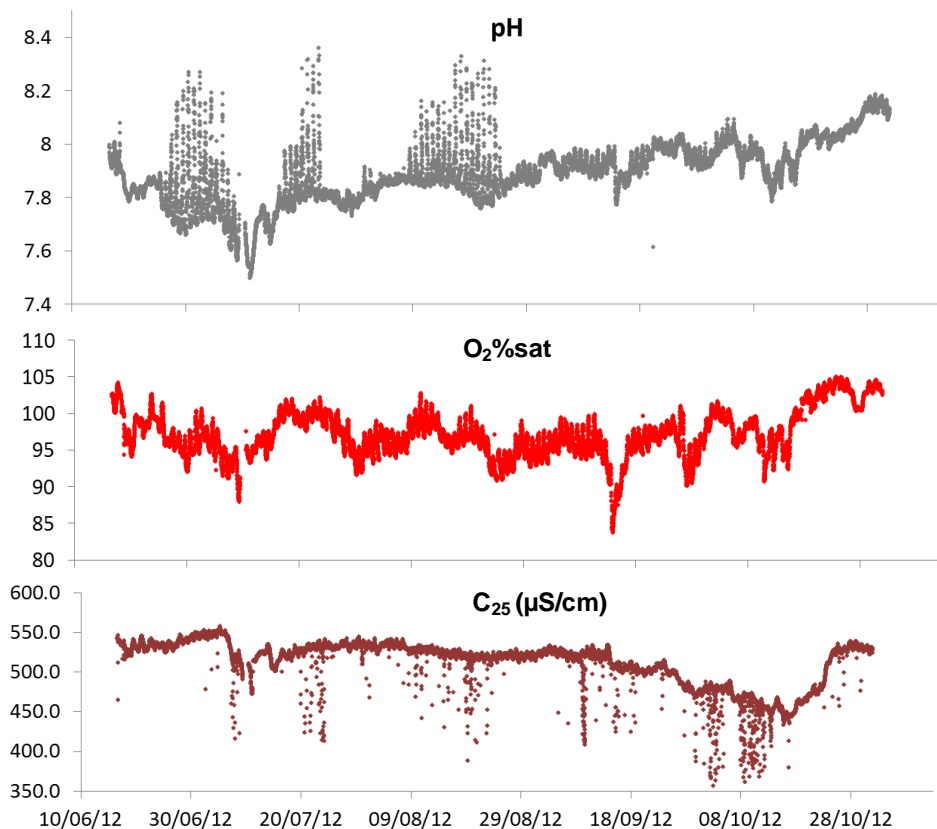


Figure 19: Séries temporelles brutes de pH, Oxygène dissous et Conductivité à Suresnes de juin à novembre 2012

## 6 Fonctionnement trophique de l'écosystème

### 6.1 Quels indicateurs pour étudier le métabolisme du fleuve ?

Lorsque l'on considère le fonctionnement trophique d'un écosystème de rivière tel que celui de la Seine, il convient dans un premier temps de déterminer quelles sont les métriques disponibles pour l'appréhender.

Les indicateurs fonctionnels correspondent à des mesures de taux de variation, ou d'importance relative, de processus particuliers intervenant au sein des écosystèmes aquatiques. Les indicateurs structuraux en revanche s'intéressent aux schémas d'évolution des ressources abiotiques ou encore de composition des communautés biologiques (Matthews 1982). Ainsi, les indicateurs fonctionnels mesurent les services ou fonctions fournies par les écosystèmes tandis que les indicateurs structuraux mettent l'accent sur les organismes qui se développent au sein de l'écosystème.

Afin d'appréhender précisément l'état de qualité d'un écosystème, l'évaluation conjointe des composants structuraux et fonctionnels apparaît constituer une approche idéale. Cependant, les approches structurelles sont souvent contraignantes en termes de temps et moyens humains associés car elles impliquent des échantillonnages fréquents et des temps relatifs d'analyses conséquents. De plus, l'incertitude associée à la définition des composantes structurelles du système est souvent importante.

Comparativement, l'utilisation d'indicateurs fonctionnels au sein de programmes de surveillance de la qualité des écosystèmes présente de nombreux avantages. Ils fournissent une réelle mesure intégrée de la qualité de l'écosystème car ils sont 1) contrôlés par une large gamme de variables biotiques et abiotiques, 2) ils intègrent les conditions environnementales sur des plages temporelles réduites et 3) ils prennent potentiellement en compte une variété de type d'habitats au sein des biefs considérés. N'étant pas dépendant de compositions d'espèces particulières, ils offrent également l'avantage de rendre possibles les comparaisons entre différentes zones biogéographiques (Gessner & Chauvet, 2002).

Il existe une large variété de processus écosystémiques pouvant être utilisés comme indicateurs de qualité des écosystèmes de rivière mais une partie de ceux-ci impliquent un large effort d'échantillonnage. Nous retiendrons un type d'indicateur fonctionnel répondant aux critères énoncés précédemment, qui fournit des informations concrètes sur le fonctionnement trophique d'un écosystème (Tank & al., 2010), et pour lequel la mesure à haute fréquence est indispensable.

Cet indicateur concerne le métabolisme de l'écosystème ou dénommé encore métabolisme communautaire. Le métabolisme communautaire, combine les processus de production primaire et de respiration de l'écosystème. C'est une mesure des quantités de carbone produit et consommé au sein des écosystèmes de rivières. Classiquement, ce type d'indicateur fonctionnel est appréhendé à travers les variations nyctémérales des concentrations d'oxygène dissous. Ce paramètre est en effet relativement simple à mesurer et il est intégratif en termes des processus qui ont lieu au sein d'un écosystème de rivière (Izagirre & al., 2007 ; Aristegi & al. 2010). La conversion en quantités de Carbone peut ensuite être réalisée selon l'application de quotients photosynthétiques qui dépendent des substrats azotés utilisés.

### 6.2 Méthode de calcul du métabolisme communautaire

La méthodologie utilisée pour l'estimation du métabolisme communautaire est celle de la « single station in open-channel ». Basée sur l'exploitation des courbes journalières de variations d'oxygène dissous, la méthode a été initialement développée par Odum (1956) et affinée depuis par différents auteurs (Hornberger & Kelly, 1977 ; Izagirre & al., 2007).

L'équation bilan des variations d'oxygène dissous sur un bief de rivière peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante:

$$\frac{d[O_2]}{dt} = GPP_{(t)} + K([O_2]_{sat} - [O_2]) + ER_{(t)} \pm Adv$$

Équation 1

On désigne par « Gross Primary Production » (GPP) la production brute communautaire d'oxygène dissous supportée par la composante autotrophe du système. La Respiration communautaire, notée ER par la suite pour « Ecosystem Respiration », correspond cette fois aux processus de Respiration combinés des composantes autotrophes et hétérotrophes de l'écosystème. La production nette communautaire, ou Net Ecosystem Production (NEP) correspond à la différence entre ces deux premiers processus. ER étant de signe négatif par convention, on peut donc écrire :

$$NEP_{(t)} = GPP_{(t)} + ER_{(t)} \quad \text{Equation 2}$$

Ces grandeurs sont généralement exprimées dans la littérature en  $\text{g O}_2 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$ .

Ce sont ces trois termes que nous cherchons à quantifier précisément à partir des taux de variations de l'oxygène dissous corrigés des échanges diffusifs avec l'atmosphère. Les autres processus influant sur la dynamique de l'oxygène dissous ne seront pas mesurés précisément au sein de cette étude. Ainsi la Demande Benthique (DB) est pour le moment incluse dans la Respiration communautaire (ER). De même, Le terme  $Adv$  de l'équation (1) correspond aux phénomènes d'Advection qui ne seront pas pris en compte dans un premier temps. Cela signifie que nous posons l'hypothèse d'un régime stationnaire, hypothèse potentiellement fautive *a priori* pour des temps longs (plusieurs jours), mais plus robuste pour les échelles de temps considérées horaires et journalières.

La correction des échanges diffusifs entre la masse d'eau et l'atmosphère est nécessaire dans la paramétrisation des calculs (Hornberger & Kelly, 1975 ; Aristegi & al., 2009). Les variations d'oxygène dissous relatifs aux processus d'aération/ré-aération sont décrits dans l'équation 1 par le terme ci dessous

:

$$K([O_2]_{\text{sat}(t)} - [O_2]_{(t)}) \quad \text{Equation 3}$$

K correspond au coefficient de ré-aération exprimé en  $\text{h}^{-1}$ ,  $[O_2]_{\text{sat}}$  est la concentration en oxygène dissous à saturation à un instant t (fonction de la température de la température de l'eau) et  $[O_2]_{(t)}$ , la concentration en oxygène dissous à un instant t. Toute la difficulté de cette correction réside dans la définition du coefficient K. Ceci a été réalisé selon l'algorithme utilisée dans le modèle ProSe à partir des données de vitesses du vent et d'écoulement en  $\text{m s}^{-1}$  (Thibodeaux & al., 1994). Les vitesses de courant sont calculées à partir des débits moyens enregistrés à la station d'Austerlitz.

L'équation 1 est donc appliquée aux courbes de variations d'oxygène dissous enregistrées au pas de temps 15 min afin de définir les taux métaboliques instantanés. (rappel:  $Adv_{(t)}$  fixé à zéro pour et DB inclus dans ER pour ces premiers calculs).

La respiration communautaire instantanée  $ER_{(t)}$  est définie comme la moyenne des taux de production nets instantanés ( $NEP_{(t)}$ ) calculés sur la durée des nuits avant et après les jours d'intérêt. Cette simplification signifie que ER est supposée constante sur 24h.

A l'échelle journalière, la production brute journalière ( $GPP_{(j)}$ ) correspond à la somme des taux instantanés ( $GPP_{(t)}$ ) calculés sur l'ensemble de la photopériode.

La Respiration communautaire journalière ( $ER_{(j)}$ ) correspond à la somme des  $ER_{(t)}$  sur un cycle de 24h.

La production nette journalière ( $NEP_{(j)}$ ) est calculée en sommant les production brute et respiration communautaires journalières.

Les résultats de métabolisme communautaire seront présentés par unités de volume ( $\text{gO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ ) et non de surface. Ceci pourrait être réalisé en multipliant les grandeurs obtenues par la profondeur moyenne. Mais pour plus de rigueur, il faudra au préalable s'attacher à définir l'influence la variabilité de la profondeur euphotique ainsi que la relation production autotrophe vs irradiance.

### 6.3 Résultats de l'étude du métabolisme communautaire au printemps 2011

La méthode de calcul du métabolisme communautaire a pour le moment été appliquée à l'année 2011. L'année 2011 est à ce jour la seule couverte entièrement par au moins une station de mesure Carboseine, la station 2 de Bougival. Malgré quelques problèmes techniques mineurs l'année 2011 a été caractérisée selon un taux de couverture global très satisfaisant de 80%. Les enregistrements réalisés ont ainsi permis de documenter la variabilité des processus écosystémiques à l'œuvre à différentes échelles de temps, saisonnière, journalière ou encore horaire selon les paramètres considérés. En particulier, l'année 2011 a permis d'enregistrer 3 périodes de proliférations phytoplanctoniques (Rapport Piren 2011, Groleau *et al.*).

Le choix du jeu de données à considérer est porté sur la période du bloom printanier 2011 pour les épisodes des mois de mars et mai (Figure 20). Ces deux périodes présentent l'occurrence (concomitante) de cycles journaliers de variations d'oxygène dissous corrélés au développement de la biomasse phytoplanctonique (Figure 21).

Les résultats obtenus relatifs à la production autotrophe journalière  $GPP_{(j)}$  et à la respiration communautaire journalière  $ER_{(j)}$  indiquent une variabilité inter journalière assez élevée pour les deux mois étudiés (Figure 22). Les  $GPP_{(j)}$  et  $ER_{(j)}$  peuvent être multipliées par un facteur 3 sur des périodes courtes de 3 à 4 jours.

Les valeurs des  $GPP_{(j)}$  et  $ER_{(j)}$  calculés par cette méthode sont du même ordre de grandeur que des expérimentations *in situ* de mesure de la production communautaire réalisés à la même période selon la méthode des flacons clairs et noirs placés en incubation dans la Seine. Nos résultats expérimentaux sur triplicats fournissent une  $GPP$  ponctuelle au jour de déploiement comprise dans l'intervalle  $[1.5 ; 2.5] \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ j}^{-1}$  et une  $ER$  située dans les bornes  $[-3.5 ; -2] \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3} \text{ j}^{-1}$ .

La production nette journalière ( $NEP_{(j)}$ ) qui sur la Figure 22 se mesure à la différence entre  $GPP_{(j)}$  et  $-ER_{(j)}$  alterne entre valeurs positives et négatives. Le rythme d'alternance entre  $NEP$  positive et  $NEP$  négative s'effectue sur des durées de 4 à 6 jours. Ainsi pendant le mois de mars, alors que la concentration en oxygène dissous se situe toujours au dessus de la saturation, l'écosystème alterne entre autotrophie et hétérotrophie. La somme des  $NEP_{(j)}$  pour le mois de mars est négative et vaut  $NEP_{(mars)} = -1.6 \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3}$ .

Le métabolisme communautaire au mois de mai présente des caractéristiques similaires à celle du mois de mars, mais les valeurs maximales atteintes pour la production autotrophe ( $GPP_{(j)}$ ) et pour la respiration communautaire ( $ER_{(j)}$ ) sont supérieures (Figure 22). Au mois de mai, la concentration en oxygène dissous est située au dessus ou au niveau de la saturation, seuls les cinq derniers jours du mois présentent une sous saturation de  $1.5 \text{ mg L}^{-1}$ . Sur l'ensemble du mois la somme des productions nettes journalières est négative avec une valeur  $NEP_{(mai)} = -2.1 \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3}$ .

Le premier fait majeur fourni par cette exploitation des données à l'aide de la méthode du métabolisme communautaire est d'observer que pour les deux périodes, l'écosystème alterne entre autotrophie et hétérotrophie. Si l'appréciation du fonctionnement trophique ne s'était basée que sur les courbes d'oxygène dissous ou de chlorophylle, l'hypothèse d'une autotrophie dominante aurait été formulée. Dans la continuité, il aurait également pu être conclu que le mois de mars présentait un caractère plus autotrophe que le mois de mai. Or, l'analyse des données avec la méthode du métabolisme communautaire révèle le contraire: à l'échelle mensuelle l'hétérotrophie est légèrement plus prononcée en mai ( $NEP_{(mai)} = -2.1 \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3}$ ) qu'en mars ( $NEP_{(mars)} = -1.6 \text{ gO}_2 \text{ m}^{-3}$ ) pour la Seine à Bougival.

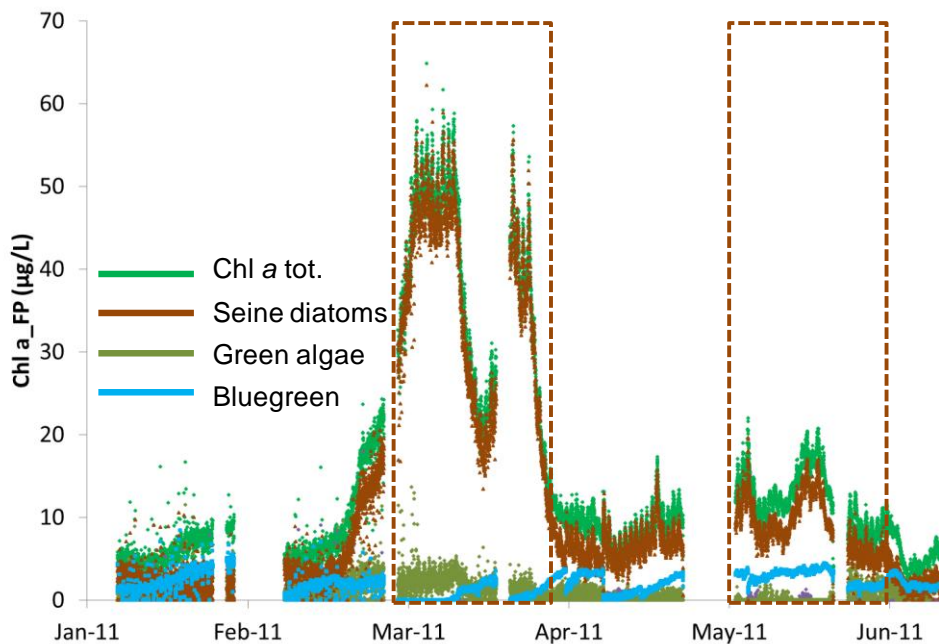


Figure 20: Chroniques temporelles à Bougival de la chlorophylle en 2011. Les encadrés en pointillés correspondent aux blooms de mars et mai.

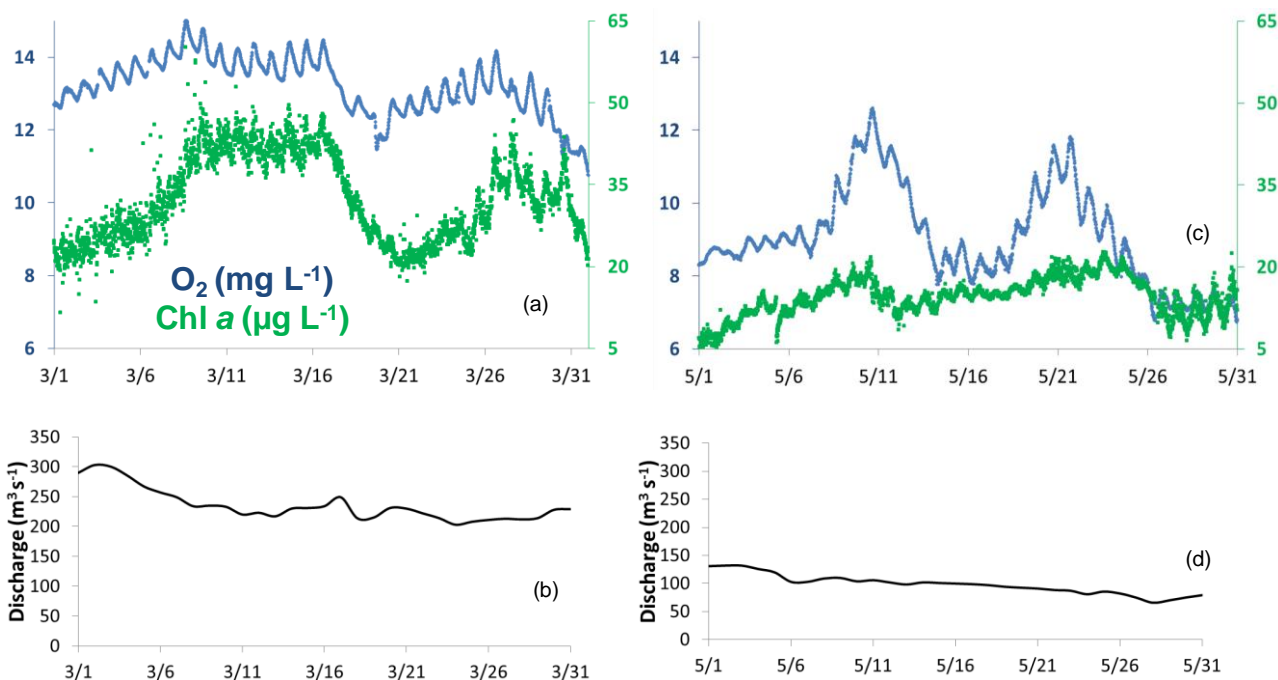


Figure 21: Oxygène dissous, chlorophylle en mars (a) et mai (c) à Bougival ; débits associés à Austerlitz (b) et (d)

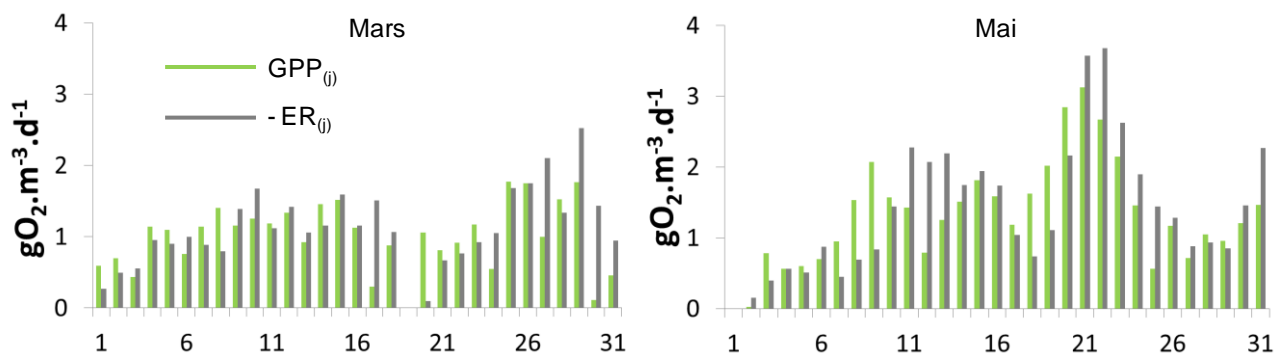


Figure 22: GPP journalière et ER journalière en mars et mai 2011 à Bougival. ER étant négative, la représentation choisie permet une comparaison des deux grandeurs.

Le second apport innovant lié à l'acquisition et au traitement de ces données est fourni par la combinaison des résultats de métabolisme communautaire avec la mesure en continu de la chlorophylle. Ainsi le calcul de la productivité peut être réalisé de manière journalière en normalisant la production autotrophe journalière ( $GPP_{(j)}$ ) avec la moyenne de la chlorophylle journalière mesurée par la sonde BBE. L'observation conjointe de ces trois variables pour les deux périodes étudiées fournit de nouvelles informations sur le fonctionnement de la composante autotrophe (Figure 23). Il ressort ainsi nettement que la communauté phytoplanctonique en mai est 2 à 3 fois plus productive que celle associée au bloom de mars. Les deux blooms sont associés à la signature de fluorescence de diatomées (Figure 20), mais les dénombrements cellulaires indiquent qu'il ne s'agit pas des mêmes espèces, ni du même groupe phytoplanctonique. Par ailleurs, tout comme la  $GPP_{(j)}$ , la productivité journalière est très variable d'un jour à l'autre. Ces résultats témoignent de l'importance de suivre le fonctionnement de l'écosystème à pas de temps fin, afin d'une part de quantifier des grandeurs clés concernant son métabolisme, et d'autre part de rechercher à la bonne échelle de temps les paramètres influençant cette variabilité de métabolisme.

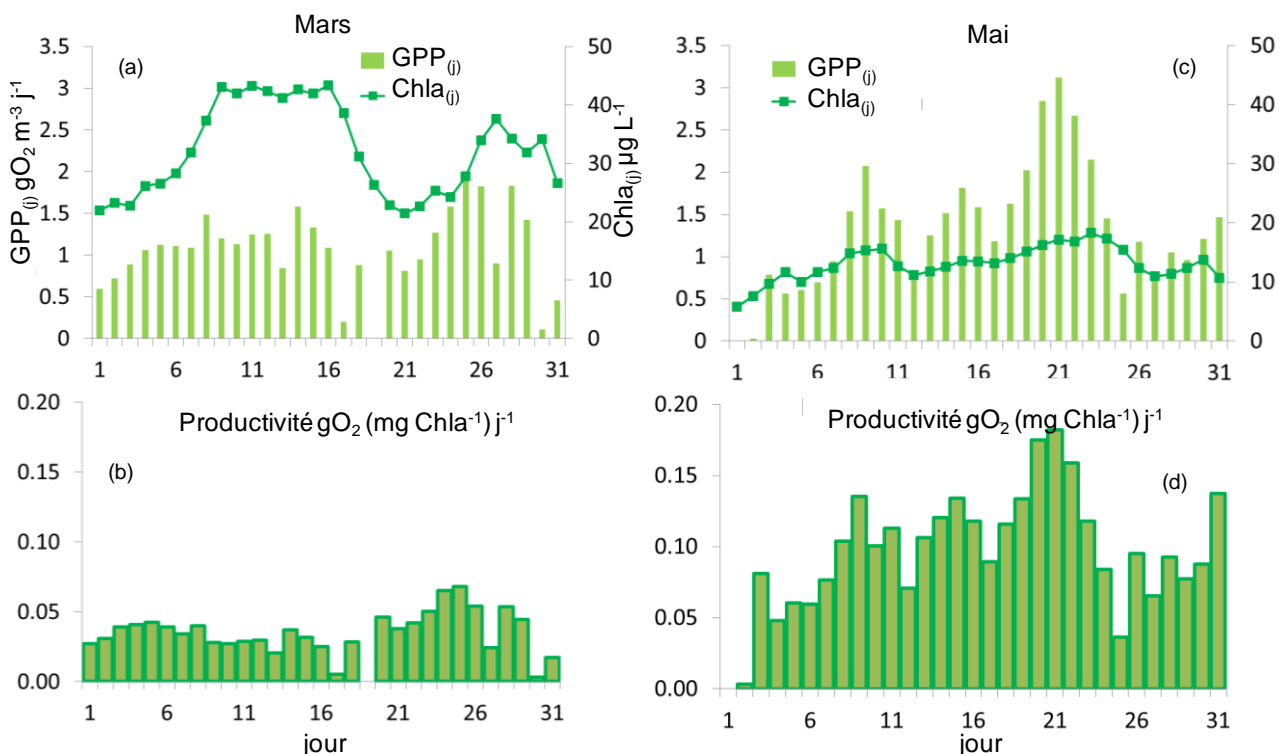


Figure 23: Comparaison à Bougival de la  $GPP_{(j)}$  et de la  $Chla$  moyenne journalière aux mois de mars (a) et mai (c) et productivité associée en mars (b) et mai (d)

## 7 Conclusions et Perspectives

Au cours de l'année 2012, un effort technologique très important a été mis en œuvre pour déployer les deux stations supplémentaires qui complètent le réseau de mesure Carboseine. La fiabilité des capteurs, éprouvée sur la première station Bougival, s'est avérée positive. Une première amélioration technologique notable concerne l'ajout d'un système anti fouling sur les turbidimètres Seapoint qui permet d'obtenir des mesures robustes en Seine pour ce paramètre.

Une seconde avancée essentielle en terme de métrologie a consisté à établir *in vitro* une Signature de Fluorescence Spécifique (SFS) pour les groupes phytoplanctoniques de Diatomées et de Chlorophycées présents en Seine. Cette SFS permet un post traitement du signal mesuré par la sonde BBE pour la chlorophylle-a. La mesure est désormais en parfait accord avec la méthode classique de quantification de la chlorophylle-a après extraction sur filtres. De plus, l'attribution des différents groupes d'algues par la sonde devient également cohérent avec les dénombrements cellulaires, en utilisant cette SFS.

L'interfaçage de la nouvelle génération de fluorimètre BBE pour la mesure des différentes classes d'algues n'a pas pu être rendue opérationnelle par les fournisseurs en 2012. Ce point de blocage, doit être levé en 2013, et constitue un aspect prioritaire dans la finalisation effective du dispositif Carboseine.

Les tests réalisées sur la mesure *in situ* du Carbone Organique Dissous ont révélé que la technologie retenue (Spectrolyser S::can) est adaptée pour la quantification du COD en Seine. En revanche le dispositif dédié à la prévention de l'encrassement des optiques par bullage d'air comprimé s'est révélé incompatible avec la biogéochimie de l'eau de Seine sur le secteur Bougival. La synthèse des différents essais et modifications associées sur le déploiement du capteur indique qu'en l'état, une maintenance à fréquence d'une semaine est indispensable. Cette fréquence n'est pas compatible avec la logistique disponible au sein du projet.

A côté des aspects opérationnels cités précédemment, une avancée très significative a consisté en l'adaptation de la méthode de quantification du métabolisme communautaire à partir des séries temporelles acquises. Des indicateurs fonctionnels, relatifs à l'autotrophie ou l'hétérotrophie de la Seine, ont pu être calculés à l'échelle journalière. L'année 2012 n'ayant pas présentée d'efflorescences phytoplanctoniques significatives, ces calculs ont été conduits sur les séries de données 2011 à Bougival. Pour les deux périodes de blooms étudiées (mars et mai 2011), les résultats indiquent que le fonctionnement trophique du fleuve alterne entre phase d'autotrophie et d'hétérotrophie par blocs de 4 à 6 jours. La variabilité inter-journalière est parfois très importante, et la bascule entre production primaire phytoplanctonique et consommation hétérotrophe dominante se fait sur 2 à 3 jours. A l'échelle mensuelle, les deux mois étudiés présentent un fonctionnement hétérotrophe ou la respiration communautaire domine. La combinaison de ces indicateurs avec la mesure de la chlorophylle-a permet de documenter à l'échelle journalière la productivité de la composante autotrophe, qui se révèle très différente pour les deux blooms étudiés. L'intérêt de ces indicateurs fonctionnels est double (1) ils quantifient les consommations et productions d'oxygène à partir de mesures en continu, ainsi que la productivité de la composante autotrophe ; (2) ils délivrent une information élaborée robuste qui peut s'avérer contradictoire avec une interprétation de premier ordre des seules concentrations mesurées.

La poursuite de nos actions en 2013 doit s'inscrire dans la continuité de l'année 2012. Une première priorité sera donnée à la finalisation opérationnelle de la chaîne de mesure Carboseine, depuis les trois stations de mesures jusqu'à l'interface homme machine STARTmel avec qualification des données. Cet effort logistique se fera en étroite collaboration avec le SIAAP, de la même manière que depuis le début de cette phase 6 du programme Piren Seine.

Une seconde priorité sera d'adapter, et d'optimiser les paramètres de cette méthode de quantification du métabolisme communautaire sur des périodes plus longues. Une comparaison méthodologique entre cette méthode et les schémas conceptuels correspondants du module Biogéochimique du modèle ProSe sera menée avec le Centre de Géosciences de Paris MinesTech. Ces travaux, par paire de station, constitueront une étape primordiale du couplage entre mesure haute fréquence et modélisation ProSe.

## 8 Bibliographie

- Aristegi L., Izagirre O., Elozegi A. 2009. Comparison of several methods to calculate reaeration in streams, and their effect on estimation of metabolism. *Hydrobiologia*, 635:113-124
- Aristegi L., Izagirre O., Elozegi A. 2010. Metabolism of Basque stream measured with incubation chambers. *Limnetica*, 29(2):301-310.
- Gessner M.O. and Chauvet E. 2002: A case for using litter breakdown to assess functional stream integrity. *Ecological Applications* 12: 498-510.
- Grayson R. B. (1995). The Potential of Field Turbidity Measurements for the Computation of Total Phosphorus and Suspended Solids Loads. *Journal of Environmental Management*, 47, 257–267.
- Groleau A., Escoffier N., Bensoussan N., Flipo N., Poulin M., Vilmin L., Bernard C., Rocher V., Métivier F. Biogéochimie Haute Résolution : Bilan méthodologique et présentation des observations pour l'année 2011. Rapport Piren Seine 2011.
- Hornberger G.M. and Kelly M.G. 1975. Atmospheric reaeration in a river using productivity analysis. *Journal of the Environmental Engineering Division ASCE* 101: 729-739.
- Izagirre O., Bermejo M., Pozo J. and Elozegi A.. 2007. RIVERMET©: An Excel-based tool to calculate river metabolism from diel oxygen-concentration curves. *Environmental Modelling and Software* 22:24–32.
- Matthews R.A., Buikema A.L., Cairns J., Rodgers J.H. 1982. Biological monitoring Part IIA – Receiving system functional methods, relationships and indices. *Water Research*, 16: 129-139.
- Odum H.T. 1956. Primary Production in Flowing waters. *Limnology and Oceanography*, 1: 795- 801.
- Rocher V., Groleau A., Escoffier N., Gracia-Gonzalez E., Pouillaude J., Guérin S., Mailler R., Paffoni C. (2013). Suivi en continu de la qualité des eaux de surface. Premiers résultats du projet CarboSeine. TSM 1/2.
- Schutz Laurent. 2012. Déploiement et validation de stations de mesure de la qualité de la Seine. Rapport de Stage de Master 2 SGE. Direction du Développement et de la Prospective. Unité de Recherche 3. SIAAP.
- Tank J.L., Rosi-Marshall E.J., Griffiths N.A., Enterkin S.A. and Stephen M.L. 2010. A review of allochthonous organic matter dynamics and metabolism in streams. *Journal of North American Benthological Society*, 29(1):118-146.
- Thibodeaux L., Poulin M., Even S. 1994. A model for enhanced aeration of streams by motor vessels with application to the Seine river. *Journal of Hazardous Materials* 37: 459-473