

Caractérisation de l'évolution de la matière organique dissoute de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne pendant une année hydrologique par spectrométrie de fluorescence 3D

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

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

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

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

Résumé

Ces travaux ont porté sur la caractérisation physico-chimique de la MOD par spectrométrie de fluorescence et sur l'impact des rejets urbains de l'agglomération parisienne sur la MOD en Seine. Pour ce faire, un suivi hebdomadaire par spectrométrie de fluorescence 3D de la MOD en Seine, Marne (de Chennevières à Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) a été réalisé sur un ensemble de 12 sites de prélèvement (n=373) entre juillet 2015 et juin 2016.

Un modèle PARAFAC a été développé pour l'ensemble des cours d'eau étudiés permettant d'obtenir une caractérisation fine de la qualité de MOD fluorescente. Dix composantes de fluorescence, classées en trois familles distinctes de composés type de fluorescence constitutif de la matière organique ont été identifiées.

En période de basses-eaux, des modifications importantes de fluorescence ont été observées entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne avec notamment une forte augmentation des composantes C3 (188 %) et C8 (275 %). En période de hautes eaux les modifications de fluorescence entre l'amont et l'aval sont beaucoup plus fiables en raison de la dilution des rejets de STEU.

Ces résultats illustrent ainsi le fort potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux récepteurs aquatiques en termes de caractérisation rapide de la MOD fluorescente et de prédiction de la concentration en COD dans des milieux récepteurs sous forte pression urbaine (rapport 2016 pour ce dernier point).

Introduction

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

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

1. Matériel et méthodes

1.1. Sites d'étude

Un suivi hebdomadaire de la MOD a été réalisé en Seine du 05 juillet 2015 au 28 juin 2016, pour un total de 373 échantillons. L'ensemble des prélèvements ont été réalisés par le Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP) dans le cadre du réseau de mesure MeSeine (Mesure en Seine). Pour cette étude, 12 sites d'échantillonnages ont été retenus et couvrent la Seine de Choisy à Triel-sur-Seine, la Marne de Champigny-sur-Marne à Alfortville et enfin l'Oise avec un site à Conflans-Sainte-Honorine. L'emplacement des points de prélèvements de cette étude est présenté dans la Figure 1.

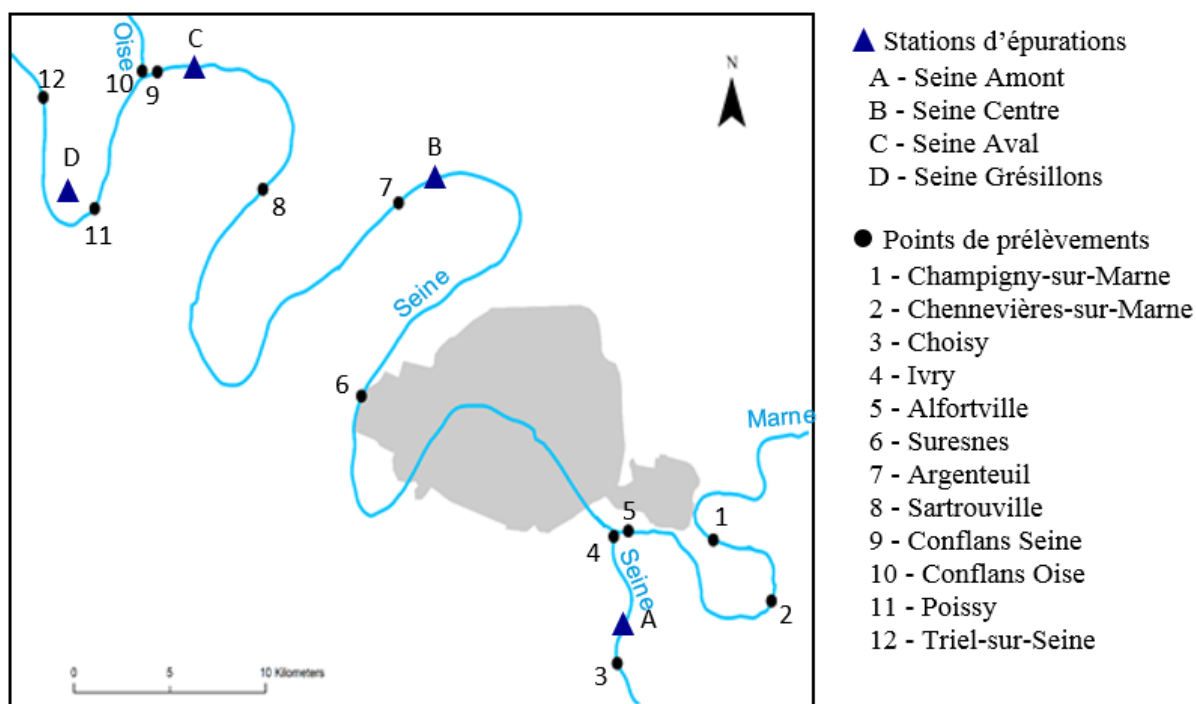


Figure 1 : Carte des points de prélèvements amont-aval de l'agglomération parisienne dans le cadre du suivi de la MO

La zone étudiée comporte 4 STEU (Station d'épuration des eaux usées) traitant l'ensemble des eaux usées parisiennes (représentant un volume total de $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et compris entre $300\,000$ à $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ par STEU) qui se déversent dans la Seine ($\approx 20\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

Étant données les distances à couvrir pour réaliser le suivi hebdomadaire, les prélèvements ont été effectués sur plusieurs jours. Les sites à l'amont de Paris, en Seine et en Marne, ont été prélevés tous les mardis (une semaine sur deux pour Chennevières et Champigny). Les sites à l'aval de Paris, en Seine et en Oise ont fait l'objet d'un prélèvement tous les mercredis. Seuls les sites de Suresnes et Argenteuil (aval de Paris) ont fait l'objet de prélèvements les lundis. Dans tous les cas, les échantillons sont filtrés moins de 3h après leurs prélèvements, au laboratoire de la DIE du SIAAP, avec des filtres en fibre de verre d'une porosité de $0,7\ \mu\text{m}$ (GF/F, whatman®) ayant été préalablement grillés à 500°C pendant 5h. Ces prélèvements sont conservés à l'obscurité au frais (4°C). Les analyses des paramètres globaux et optiques (Spectroscopie UV-visible et Spectrométrie de fluorescence 3D) sont réalisées le jour même en parallèle afin de limiter l'évolution des échantillons après le prélèvement.

Les sites d'Alfortville (Marne), Choisy (Seine), Sartrouville (Seine) et Conflans-Sainte-Honorine (Seine) ont été retenus pour caractériser l'évolution de la MOD de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne.

Le site d'Alfortville intègre les impacts urbains dus aux STEU situées dans le bassin versant de la Marne, il s'agit notamment :

- de la STEU de *Marne Aval* ($75\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) ;
- des autres STEU se déversant en Marne de l'agglomération parisienne entre la STEU *Marne aval* et Château-Thierry ($111\,740\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) ;
- des STEU se déversant en Marne localisées en amont de l'agglomération parisienne entre Château-Thierry et Chaumont-Chamarandes-Coignes ($61\,360\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$).

Le site de Choisy sur la Seine intègre les impacts urbains dus aux STEU situées dans le bassin versant de la Seine, il s'agit notamment :

- des STEU se déversant en Seine en amont de Choisy localisées dans l'agglomération parisienne jusqu'à Montereau-Fault-Yonne ($156\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) ;
- des STEU situées en amont de l'agglomération parisienne de Montereau-Fault-Yonne à Troyes ($83\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$).

Ces deux sites d'Alfortville et de Choisy en amont de l'agglomération parisienne intègrent donc respectivement des rejets urbains qui représentent $248\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et $239\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ce qui est très inférieur aux rejets urbains observés en aval de l'agglomération parisienne (à Conflans-Sainte-Honorine) et qui représentent un volume total de $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$.

Afin d'étudier l'évolution de la signature de fluorescence de la MOD entre l'amont et l'aval de Paris, un point « fictif » représentant la Seine à l'amont de Paris a été reconstitué en combinant les sites d'Alfortville en Marne et de Choisy en Seine selon leur débit respectif. Le choix du site de « Choisy » permet de ne pas prendre en compte l'impact potentiellement élevé de la STEU *Seine Amont* ($600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) localisé en aval du point de « Choisy ».

Ce point fictif appelé dans la suite du document « Amont de Paris » intègre donc les impacts cumulés d'Alfortville et de Choisy soit $487\,000\text{ m}^3$ de rejets urbains par jour. Cela est faible (19%) comparé aux apports de l'agglomération parisienne en aval de ce point qui représentent $2\,540\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$. Nous pouvons donc considérer que ce point est sous pression urbaine modérée comparée aux deux points situés en aval.

Les paramètres globaux ainsi que les données de fluorescence de ce point fictif ont été calculés à partir de ce qui a été obtenu expérimentalement pour Choisy et Alfortville en tenant compte de leurs débits respectifs.

Les caractéristiques de la MOD en ce point fictif en amont de la Seine seront ensuite comparées à la MOD en Seine observée à l'aval de Paris à de Sartrouville (aval des STEU *Seine Amont* $600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et *Seine Centre* $240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et Conflans-Sainte Honorine (aval STEU *Seine Aval* $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ainsi que des deux précédentes) afin de caractériser l'impact des rejets de l'agglomération parisienne sur les qualités et quantités de MOD.

1.2. Carbone organique dissous et mesures optiques

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

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

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

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

Les spectres de fluorescence sont obtenus grâce à un spectrofluorimètre 3D (Jasco FP-8300) équipé d'une lampe Xenon (150 W) comme source d'excitation. L'acquisition des spectres et leur exportation sont contrôlées par le logiciel Spectra Manager II. Les mesures ont été réalisées dans une cuve de 1 cm en quartz à une température contrôlée de 20°C pour éviter les phénomènes d'extinction de fluorescence (Watras et al., 2011). Les spectres de fluorescence ont été mesurés pour une plage de longueur d'ondes d'excitations (λ_{ex}) de 240 à 450 nm pour intervalle de 5 nm et une plage de longueur d'onde d'émission (λ_{em}) de 250 à 600 nm pour un intervalle de 2 nm, pour une vitesse de scan de 1000 nm/min, un temps de réponse de 0,1s et un voltage de 387 V pour le photomultiplicateur (PMT). Afin d'éviter tout effet de filtre interne, les échantillons sont dilués avec de l'eau ultra pure pour que leur absorbance UV ne dépasse pas 0,05 à 254 nm (Lakowicz, 1999).

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

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

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

2. Résultats et discussions

2.1. Modèle PARAFAC

2.1.1. Construction du modèle

La construction du modèle PARAFAC des eaux de surface du bassin de la Seine est basée sur le protocole de Murphy et al. (2013). Après le prétraitement des données, celles-ci sont normalisées par division de la somme de la valeur au carrée de toutes les variables (intensités de fluorescences à chaque couple de longueurs d'ondes d'excitation-émission) de l'échantillon 1.

Des modèles PARAFAC de 3 à 12 composantes ont été testés avec une contrainte de non-négativité. Le choix du nombre de composantes a été dans un premier temps basé sur le pourcentage d'explication du modèle. Plus celui-ci est important, plus le modèle est susceptible d'expliquer l'ensemble du signal de fluorescence observé. Dans le cadre de cette étude, il atteint son maximal pour le modèle à 10 composantes (99,974 %). Les modèles à 11 et 12 composantes, ne présentant aucune amélioration du pourcentage d'explication du jeu de données, ont été mis de côté. Les graphiques de « loadings » (vecteurs de la base de décomposition) d'excitation-émission des composantes de chacun des modèles testés, ont été observés afin d'écarter tous les modèles dont les « loadings » des composantes présentaient des allures dites « suspectes » (chutes abruptes, doubles pics d'émissions, déconvolution incomplète, duplicatas de composantes). Cette analyse nous permet d'éliminer les modèles inférieurs à 6 composantes qui comportaient ce type de problèmes (Murphy et al., 2013).

2.1.2. Composantes PARAFAC

Un modèle de 10 composantes PARAFAC a été développé pour les 12 sites de prélèvements (n=373) incluant des échantillons issus de la Seine, l'Oise et la Marne couvrant la période de juillet 2015 à juin 2016. Le modèle à 10 composantes obtenu est présenté ci-après dans les Figures 2 et 3 ainsi que dans le Tableau 2 rassemblant ses caractéristiques. Les composantes obtenues sont présentées dans l'ordre décroissant de l'emplacement des couples de longueurs d'ondes, des couples d'excitation-émission les plus élevés aux plus bas.

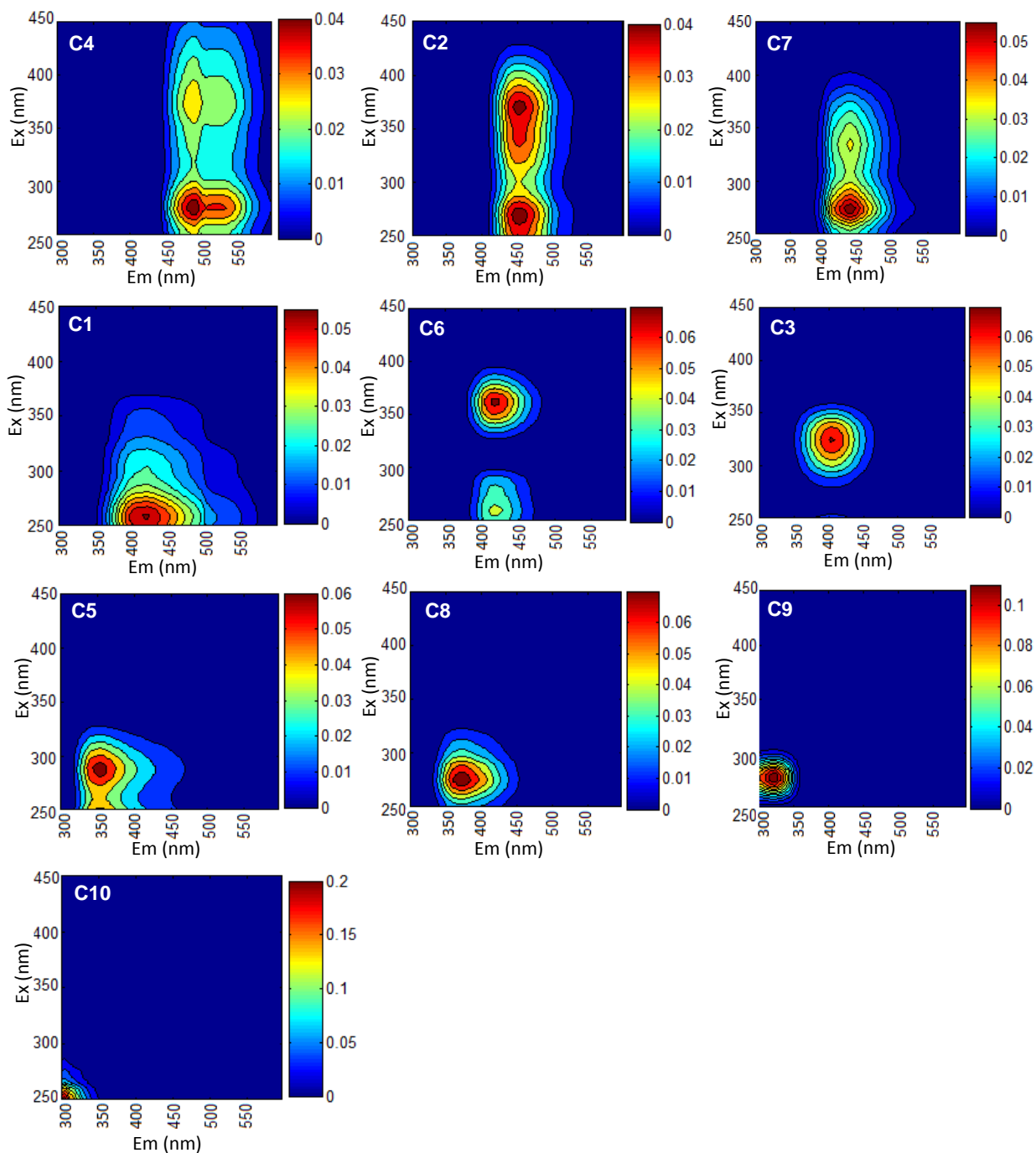


Figure 2 : Composantes PARAFAC identifiées pour l'ensemble des échantillons prélevés lors du suivi de la MOD en Seine, Marne et Oise de juillet 2015 à juin 2016

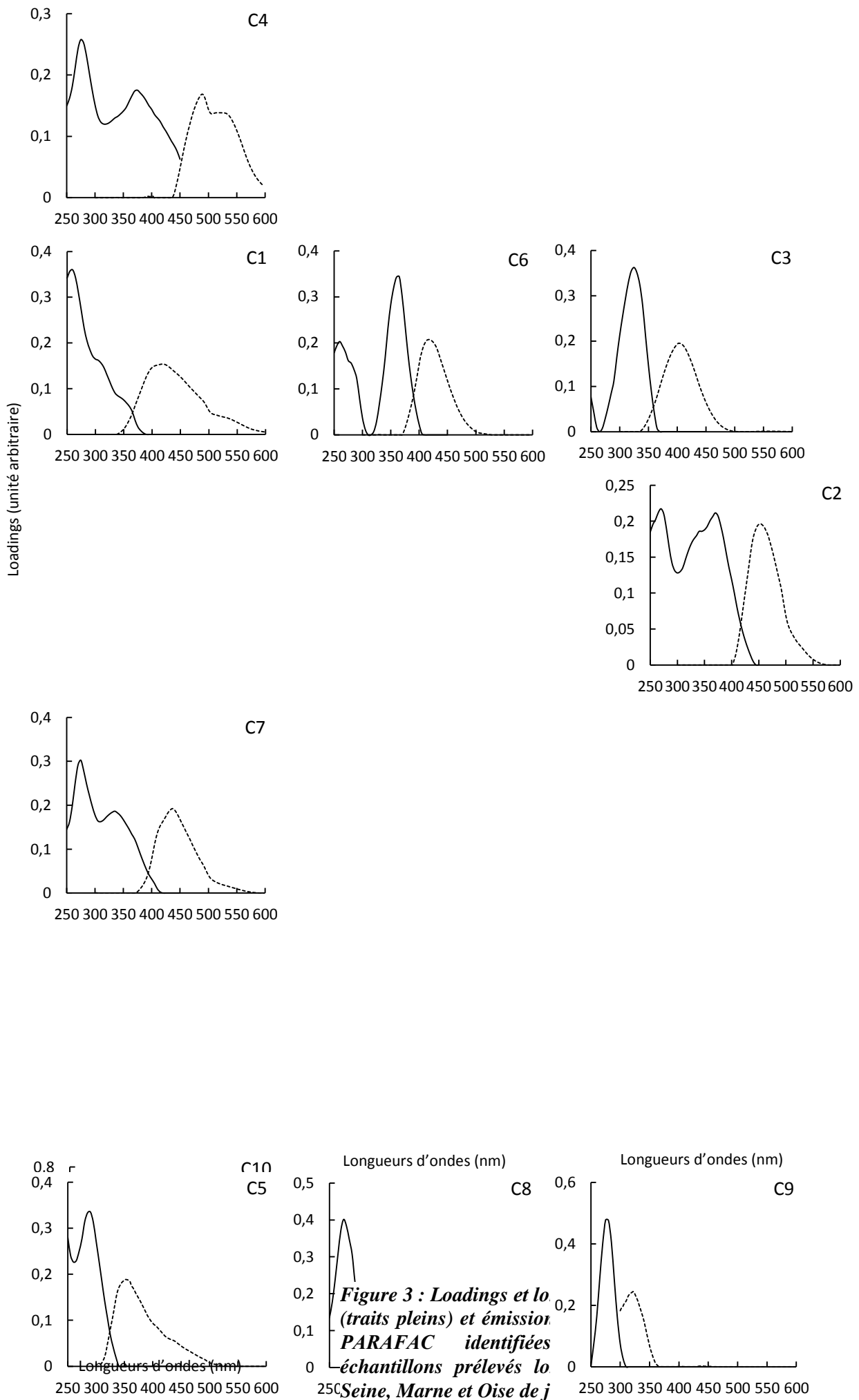


Figure 3 : Loadings et émissions PARAFAC identifiées échantillons prélevés le Seine, Marne et Oise de j

Tableau 2 : Localisations et identification des composantes PARAFAC identifiées en Seine, Marne et Oise

Cette étude			Etudes similaires		
Composantes	Ex/Em (nm)	Origine supposée	Ex/Em (nm)	Origine selon les auteurs	Références
C4	275 (375)/490	Type substances humiques terrestres sous forme réduite	265 (370)/488 270 (360)/478 270 (380)/475 275 (375)/492	Substances humiques terrestres Quinone sous forme réduite/semi-quinone (SQ2) Substances humiques	Walker et al., 2009 Stedmon et al., 2003 Cory et Mcknight, 2005 P.T.Nguyen, 2014
C2	270 (370)/452	Type substances humiques terrestres sous forme oxydée (potentiellement photo réfractaires)	<250 (360)/440 <260 (340)/450 <250/450 <260/454	Substances humiques terrestres ubiquitaires issues du bassin versant Quinone sous forme oxydée Substances humiques terrestres photo réfractaires, quinone sous forme oxydée (Q2)	Stedmon et Markager, 2005 Graeber et al., 2015 Cory et Mcknight, 2005 Yamashita et al., 2010
C7	275 (335)/436	Sous-produit de dégradation des substances humiques terrestres	275 (345)/436 <250 (340)/436 270 (330)/438	Substances humiques terrestres photodégradables Syringaldéhyde issu de la dégradation de la lignine/ eaux impactées par présence forestière (MOD terrestre) Substances humiques inconnues d'origine microbienne	Lapierre et Del Giorgio.,2014 Murphy et al., 2014 P.T.Nguyen, 2014
C1	260/418	Type substances humiques terrestres type acides fulviques	<240/416 <250 (305)/412 <260 (305)/416	Substances humiques terrestres, types acides fulviques	Stedmon et al., 2003 Stedmon et Markager, 2005 Yamashita et al., 2010
C6	(260) 365/418	Humique microbien	(260) 360/422 (260) 360/424 (265) 345/420	Substances humiques issues de transformation microbiennes Issue de la dégradation microbienne de composés terrestres Quinone sous forme réduite/semi-quinone (SQ3)	William et al., 2010 Williams et al., 2013 Cory et Mcknight, 2005
C3	(<250) 325/402	Type substances humiques, ubiquitaires, origine anthropique + agriculture dérivé Humique microbien, issu de STEU	(<250) 320/400 325/406	Substances humiques d'origine anthropique: ou MOD issue de zones agricoles (épandage déjections animales) et photolabile	Stedmon et Markager, 2005 Yamashita et al., 2010
C5	(<250) 290/352	Tryptophane issus d'une production microbienne	290/352 (<240) 290/360	Tryptophane Protéine et tryptophane issue d'une production microbienne	Murphy et al., 2011 Graeber et al.,2012
C8	275/370	Tryptophane, issus de rejets de STEU	(<250) 270/370 275/378	Tryptophane issue production microbienne récente Tryptophane eaux brutes de STEU	William et al., 2010 Goffin, 2017
C9	275/320	Tryptophane	275/326 275/328	Tryptophane/protéine issu du périphyton et des lixiviats de plantes supérieures Type protéine (potentiels apports souterrains)	Yamashita et al., 2010 Kothawala et al., 2014
C10	<250/302	Tyrosine- autochtone	230/305	Autochtone qui ressemble à la tyrosine mais qui peut être sous forme libre ou combinée à des amino-acides	Coble et al., 2014

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

Dans une première approche, la localisation des composantes PARAFAC a été comparée avec l'emplacement des zones de fluorescences traditionnelles (Coble 1996, Parlanti et al., 2000). Les composantes C5, C8, C9 et C10 présentent des emplacements de longueurs d'onde d'excitation-émission similaires à celles des composés fluorescents de type protéique (pic T et B). À l'inverse, les composantes C4, C2, C7 et C1 présentent des maximums de fluorescence localisés dans la zone de fluorescence des composés de type substances humiques (pic C et A) de diverses maturités. Enfin les composantes C6 et C3 présentent un maximum de fluorescence situé dans la zone de fluorescence des composés de types substances humiques issues d'une activité biologique récente (pic M).

Ainsi, après comparaison avec la littérature et la banque de données Open Fluor (Murphy et al., 2014), les 10 composantes peuvent être classées en trois familles distinctes de composés constitutifs de la matière organique : la MOD de type substances humiques, la MOD de type substances humiques issues d'une activité biologique récente et enfin, la MOD de type protéique. Les descriptions suivantes présentent les composantes en fonction de leur localisation sur le spectre de fluorescence en partant des composantes présentant les couples de longueurs d'ondes les plus élevées vers les composantes aux couples de longueurs d'ondes les plus basses.

➤ *Composantes de types substances humiques*

La composante 4 (C4) est localisée à $\lambda_{\text{ex-em}} = 275 (375)/490$ nm. Sa localisation est décalée d'environ 10 nm par rapport à la localisation des bandes α et α' , associées aux composés de type substances humiques (Parlanti et al., 2000). La thèse de Phuong Thanh Nguyen a mis en évidence une composante similaire ($\lambda_{\text{ex-em}} = 275 (375)/492$ nm) dans le bassin de la Seine, entre 2011 et 2013. Cette étude a aussi mis en évidence de plus fortes contributions de cette composante dans les zones forestières de l'Oise (20 % du signal de fluorescence total) qu'en Seine et en Marne (10 à 15 % du signal de fluorescence total). Les études réalisées par Stedmon et al., (2003) et Walker et al., (2009), associent la composante C4 à une MOD de type substances humiques terrestres présentant une similitude avec la composante SQ2 de l'étude de Cory et McKnight (2005) associée à des composés de type quinone sous forme réduite.

La composante 2 (C2) est située à $\lambda_{\text{ex-em}} = 270 (370)/452$ nm. Stedmon et Markager (2005) ont identifié la présence d'une composante présentant un décalage bathochrome vis-à-vis de la composante C2 de cette étude. Ils l'ont associée aux composés de type substances humiques d'origine terrestre ubiquitaire dans les cours d'eau, tout comme l'étude de Graeber et al., (2015). Ce décalage de 10 nm en longueur d'onde d'excitation-émission vis-à-vis de notre étude pourrait être expliqué par les différences d'occupations des sols de notre étude et de celle de Stedmon et Markager (2005). Leur étude ayant été réalisée dans un bassin versant à dominante agricole (+75 %), il se peut que la MOD issue des sols agricoles soit potentiellement moins aromatique que la MOD liée à C2 pour notre étude réalisée en zone sous forte pression urbaine. Cette composante est également similaire à celles observées par les études de Cory et McKnight (2005) ainsi que de Yamashita et al., 2010. Ceux-ci ont relié des composantes de longueurs d'onde proches à la fluorescence de composés de type substances humiques terrestres photo réfractaires sous forme oxydée.

La composante 7 (C7) présente deux pics d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = (275) 335/436$ nm. L'étude réalisée par Lapierre et Del Giorgio (2014) classe cette composante comme des substances humiques sensibles à la photodégradation. À l'inverse de Murphy et al., (2014) qui présente une composante similaire reliée à la fluorescence du syringaldéhyde, un composé organique aromatique issu de la dégradation de la lignine. Cette étude précise également la présence naturelle de ces composés dans les eaux en zone forestière. Une composante similaire ($\lambda_{\text{ex-em}} = 270 (330)/438$ nm) a également été identifiée dans le bassin de la Seine entre 2011 et 2013 dans la thèse de P.T.Nguyen (2014). L'auteur de cette étude a supposé que cette composante était de type substances humiques inconnues issue d'une production microbienne.

La composante 1 (C1) présente un seul pic d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = 260/418$ nm. Celui-ci est localisé dans la même plage de longueurs d'onde d'excitation-émission que le pic A, traditionnellement associé aux composés de type substances humiques. L'étude de Stedmon et al., (2005) présente une composante similaire de type humique terrestre, issue de cours d'eau d'un bassin versant sous influence forestière. Cette composante est également identifiée dans d'autres études d'eaux de surface (Stedmon et al., 2003; Yamashita et al., 2010).

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

La composante 6 (C6) est localisée à $\lambda_{\text{ex-em}} = (260) 365/418$ nm. Deux études réalisées par Williams et al. (2010, 2013) ont rattaché cette composante à des substances humiques dérivées de l'activité microbienne. On notera également la similitude avec la signature de fluorescence des produits de type semi-quinone réduite (Cory et Mcknight, 2005).

La composante 3 (C3) comporte deux pics d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = (<250) 325/402$ nm. Cette composante est similaire à la fluorescence du pic M ($\lambda_{\text{ex-em}} = 310 - 320/380 - 420$ nm), traditionnellement associé à de la matière organique d'origine récente, peu humifiée, issue d'une composante biologique (Coble et al., 1998). D'autres études associent également cette composante à des composés organiques d'origine anthropique issus de la dégradation de MOD terrestre provenant de zones agricoles sujettes aux épandages de déjections animales ou encore à de la MO issue d'eaux usées de STEU (Stedmon et Markager, 2005 ; Yamashita et al., 2010).

➤ **Composantes PARAFAC de type protéique**

La composante 5 (C5) est située à $\lambda_{\text{ex-em}} = (<250) 290/352$ nm. Cette composante présente des similitudes avec la fluorescence des composés de nature protéique de type tryptophane identifiés dans les études de Murphy et al., (2011) et Graeber et al., (2012).

La composante 8 (C8) présente un seul pic d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = 275/370$ nm. Elle est reliée à la fluorescence de composés de nature protéique type tryptophane, issus de l'activité bactérienne récente dans les eaux continentales (William et al., 2010). Cependant, cette composante est également proche de la fluorescence des composés protéiques précédemment identifiés dans les eaux brutes de la STEU *Seine Centre* (C1 $\lambda_{\text{ex-em}} = 275/378$ nm) identifiée dans les travaux de Goffin (2017).

La composante 9 (C9) est localisée à $\lambda_{\text{ex-em}} = 275/350$ nm et semble également être reliée aux composés de type tryptophane. Néanmoins, celle-ci semble être issue d'apports externes comme la lixiviation de plantes supérieures (Yamashita et al., 2010) ou encore les eaux d'origine souterraines (Kothawala et al., 2014).

La composante 10 (C10) présente également un unique pic d'excitation à $\lambda_{\text{ex-em}} = <250/302$ nm. Cette composante se trouve en bordure de la zone de fluorescence investiguée dans le cadre de cette étude. Il est possible que cette composante soit en réalité la périphérie d'un pic de fluorescence localisé à des longueurs d'onde d'excitation inférieures à 250 nm et donc en dehors de notre zone de travail. Ainsi, on ne peut exclure que les intensités de fluorescences obtenues pour cette composante soit assez fortement dépendantes de l'intensité maximale du pic (en dehors de notre zone d'étude) mais aussi de son emplacement. Bien que le modèle PARAFAC ait mis en évidence cette composante, la robustesse de celle-ci peut être remise en question du fait de sa localisation. Il est possible que le pic en question soit similaire au pic B2 ($\lambda_{\text{ex-em}} = 230/302$ nm) d'origine autochtone qui ressemble à la tyrosine mais qui peut être également sous forme libre ou combinée à des amino-acides.

2.2. Evolution spatio-temporelle de la MOD entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne

L'objectif est de présenter les évolutions spatio-temporelles de la MOD observées en Seine, entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne de Juin 2015 à juillet 2016. Pour ce faire, un point « fictif » représentant la Seine à l'amont de Paris a été reconstitué. Celui-ci est une combinaison selon leurs débits respectifs des sites d'Alfortville en Marne et de Choisy en Seine. Ce point fictif représente l'impact de 19% des apports de rejets de STEU de l'agglomération parisienne ainsi que des rejets localisés en amont soit un total de $487\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ en comparaison des apports de l'agglomération parisienne en aval de ce point représentant $2\,840\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$.

La MOD en ce point fictif en amont de la Seine sera ensuite comparée à la MOD en Seine observée à l'aval de Paris aux points de Sartrouville (aval des STEU *Seine Amont* $600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ et *Seine Centre* $240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et Conflans-Sainte Honorine (aval STEU *Seine Aval* $1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ ainsi que des deux STEU précédentes) afin caractériser l'impact des rejets de l'agglomération parisienne sur les qualités et quantités de MOD. Les résultats de cette approche sont présentés ci-après.

2.2.1. Evolution de la conductivité et de la concentration en carbone organique dissous entre l'amont et l'aval de Paris

➤ Conductivité de l'amont à l'aval de Paris

La figure 4 présente l'évolution de la conductivité entre l'amont et l'aval de Paris en Seine.

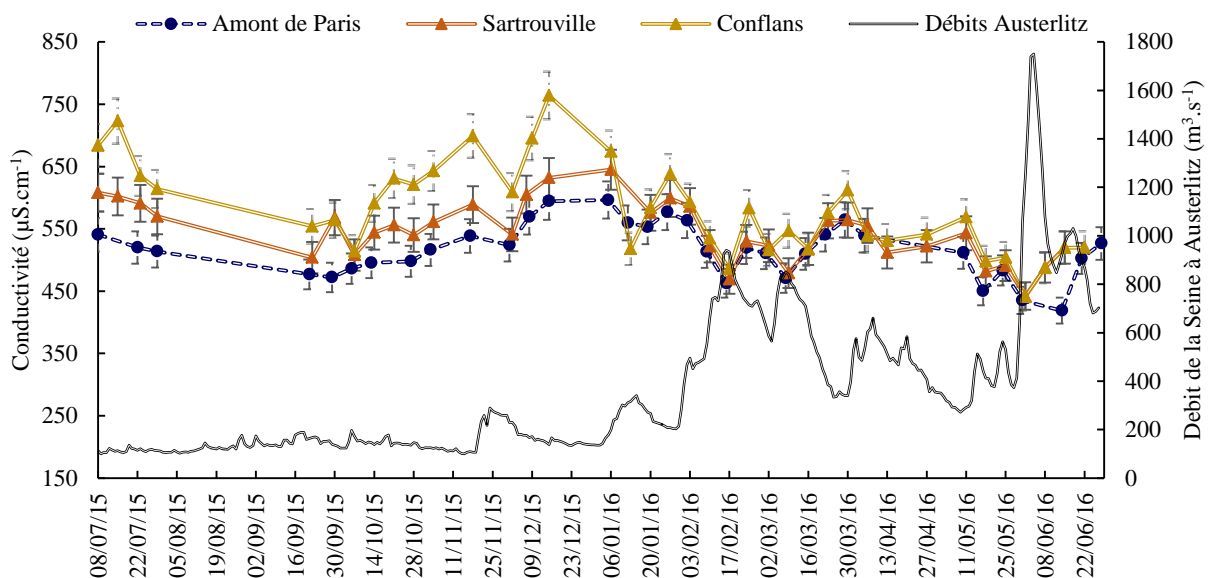


Figure 4 : Chronique de la conductivité mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Les valeurs de conductivités observées en amont de Paris sont comprises entre $418 \pm 51\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $596 \pm 30\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$. Celles-ci présentent une gamme de valeurs inférieures à celles observées en aval de Paris. Les valeurs de conductivités mesurées à Sartrouville sont comprises entre $442 \pm 22\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $645 \pm 32\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et entre $441 \pm 22\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ et $764 \pm 38\ \mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ à Conflans-Sainte-Honorine. Différents schémas d'évolution de la conductivité peuvent être mis en évidence entre les différents lieux d'échantillonnages et selon la période étudiée.

Entre le 08/07/15 et le 07/10/15, la conductivité moyenne mesurée en Seine décroît en moyenne de 17,2 % ($619 \pm 30\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $512 \pm 25\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) indépendamment de la localisation des points de prélèvements alors que le débit de la Seine augmente de 27 % (112 à $153\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$).

Du 06/10/15 au 05/01/16, une augmentation de 17 % de la conductivité est observée en amont de Paris ($486 \pm 24\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $586 \pm 29\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) alors que le débit de la Seine augmente de 29 % (173 à 245

$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$). Une tendance similaire est observée à l'aval de Paris, avec une augmentation moyenne de 22 % de la conductivité mesurée à Sartrouville ($514 \pm 25 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ à $645 \pm 32 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$) et à Conflans-Sainte-Honorine ($514 \pm 25 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ à $674 \pm 33 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$). Ainsi, en période de bas débit, la conductivité ne suit pas les variations du débit de la Seine. Cette observation est liée aux apports du lac réservoir d'Orient, qui diluent les eaux de la Seine et provoquent une diminution des valeurs de conductivité observées.

Entre l'amont de Paris et Sartrouville, un écart moyen de 8 % est observé en basses eaux, illustrant le faible impact des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) en Seine. Entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, un écart moyen de $110 \mu\text{S}.\text{cm}^{-1}$ (16 %) est mesuré. Cet écart de valeur est majoritairement imputable à la présence du rejet de la STEU *Seine Aval* ($1\,700\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$), en amont du point de prélèvement. Celui-ci pouvant représenter jusqu'à 20 % du débit en Seine pour cette période. De plus, les valeurs de conductivités les plus élevées sont observées à Conflans-Sainte-Honorine au cours d'une période de maintenance du traitement biologique de la STEU *Seine Aval*, réalisée du 01/10/15 au 31/12/15.

A partir du 19/01/16 jusqu'au 29/06/16, les écarts de conductivité mesurés entre les points en amont et en aval de Paris se resserrent, pour atteindre une valeur de 9 %. Les débits de la Seine sont plus élevés ($>200 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$), permettant de diluer les rejets urbains des différentes STEU parisiennes. Pour cette période, l'ensemble des valeurs de conductivités mesurées présentent des variations reliées à l'évolution du débit de la Seine : pour chaque augmentation du débit, une décroissance de la conductivité est observée. Les plus basses mesures de conductivité ont été relevées lors de la crue du 30/05/16 au 22/06/16 pour la globalité des stations étudiées indépendamment de leur localisation.

➤ **Concentration en carbone organique dissout de l'amont à l'aval de Paris**

La Figure 5 présente l'évolution de la concentration en COD entre l'amont et l'aval de Paris en Seine. Les concentrations en COD observées en Seine en amont de Paris sont comprises entre $1,9 \pm 0,2 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$ et $6,7 \pm 1,1 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$. Des plages de valeurs similaires sont observées en aval de Paris pour une gamme de concentrations allant de $2,1 \pm 0,3 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$ à $6,8 \pm 1,1 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$ de juillet 2015 à juin 2016.

En période de basses eaux (08/07/15-17/11/15), les concentrations moyennes en COD observées à l'amont ($2,5 \pm 0,4 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$) et l'aval ($2,8 \pm 0,4 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$) immédiat de Paris (Sartrouville) pour cette période présentent un écart moyen de 10 % sans doute dû aux apports des STEU *Seine Amont* ($600\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$). Une augmentation moyenne beaucoup plus importante de 29 % est observée entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine ($3,9 \pm 0,6 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$) liée aux apports de la STEU *Seine Aval* (qui représente 10 - 19 % du débit total sur la période).

Entre le 02/12/15 et le 27/01/16, les écarts de COD observés entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville) restent faibles. A l'inverse, des écarts de valeurs comprises entre 1 et $3,8 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$ sont observés entre l'amont de Paris et Conflans-Sainte-Honorine sur cette période. En effet, les valeurs de COD mesurées à Conflans-Sainte-Honorine augmentent pour atteindre $6,5 \pm 1 \text{ mgC}.\text{L}^{-1}$. Cela est lié aux interventions de maintenance réalisées sur la station de *Seine Aval* (maintenance comprise entre le 01/10/15 - 31/01/16) combiné à une faible dilution des rejets de la STEU causée par de faibles débits de la Seine (débits Seine $< 200 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$).

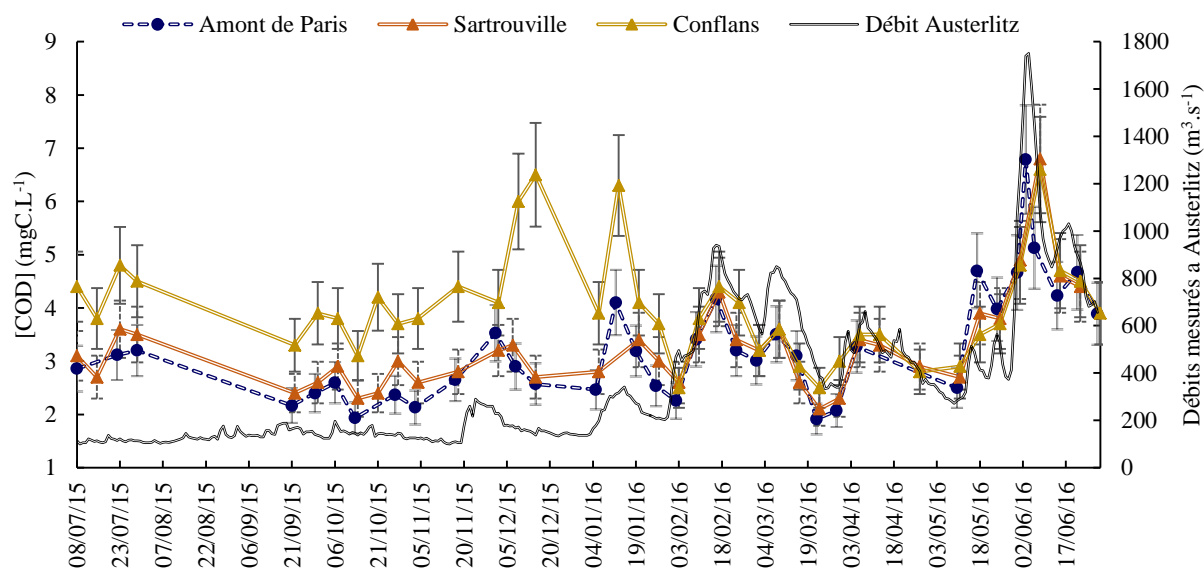


Figure 5: Chronique de la concentration en carbone organique dissoute mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

A partir du 03/02/16 et jusqu'au 29/06/16, de plus faibles écarts (12 %) de concentration en COD entre l'amont et l'aval de Paris sont répertoriés. Une des principales raisons de ce phénomène est associée à l'augmentation importante du débit de la Seine pendant cette période ($250 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} < \text{débit Seine} < 1750 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) entraînant une plus forte dilution des rejets de station d'épuration. De manière générale, les variations de concentration en COD semblent suivre celle des débits en hautes eaux. Ainsi, les plus hautes concentrations en COD ont été relevées lors de la crue du 03/06/16 ($6,8 \pm 1,2 \text{ mgC} \cdot \text{L}^{-1}$) pour la globalité des stations étudiées indépendamment de leur localisation.

2.2.2. Caractérisation de la MOD entre l'amont et l'aval de Paris par spectroscopie UV-visible

➤ Evolution de l' Abs_{254} de l'amont à l'aval de Paris

La Figure 6 présente les variations de l' Abs_{254} et des débits mesurés en Seine de l'amont à l'aval de Paris de juillet 2015 à juin 2016.

Les valeurs d' Abs_{254} mesurées en amont de Paris sont comprises entre $0,04 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ et $0,27 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs mesurées en aval de Paris couvrent une gamme de valeur de $0,04 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ à $0,18 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ à Sartrouville et de $0,05 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$ à $0,28 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$ à Conflans-Sainte-Honorine. En période de bas débits (08/07/15-18/11/15), les Abs_{254} moyennes mesurées à l'amont ($0,05 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$) et à l'aval immédiat de Paris ($0,06 \pm 0,01 \text{ cm}^{-1}$) présentent une faible différence (10 %) illustrant le faible impact des rejets des STEU *Seine Amont* et *Seine Centre*.

Une augmentation de 60 % de l' Abs_{254} moyenne en Seine, est visible entre Sartrouville ($0,05 \pm 0,005 \text{ cm}^{-1}$) et Conflans-Sainte-Honorine ($0,08 \pm 0,008 \text{ cm}^{-1}$). Cette augmentation est liée aux rejets de la STEU *Seine Aval* qui apportent des composés aromatiques dans la Seine. En effet, des valeurs élevées sont observées dans les eaux en sortie de dénitrification des STEU de *Seine Amont* ($0,14 \pm 0,014 \text{ cm}^{-1}$) et *Seine Grésillon* ($0,18 \pm 0,018 \text{ cm}^{-1}$) dans les travaux de Goffin (2017).

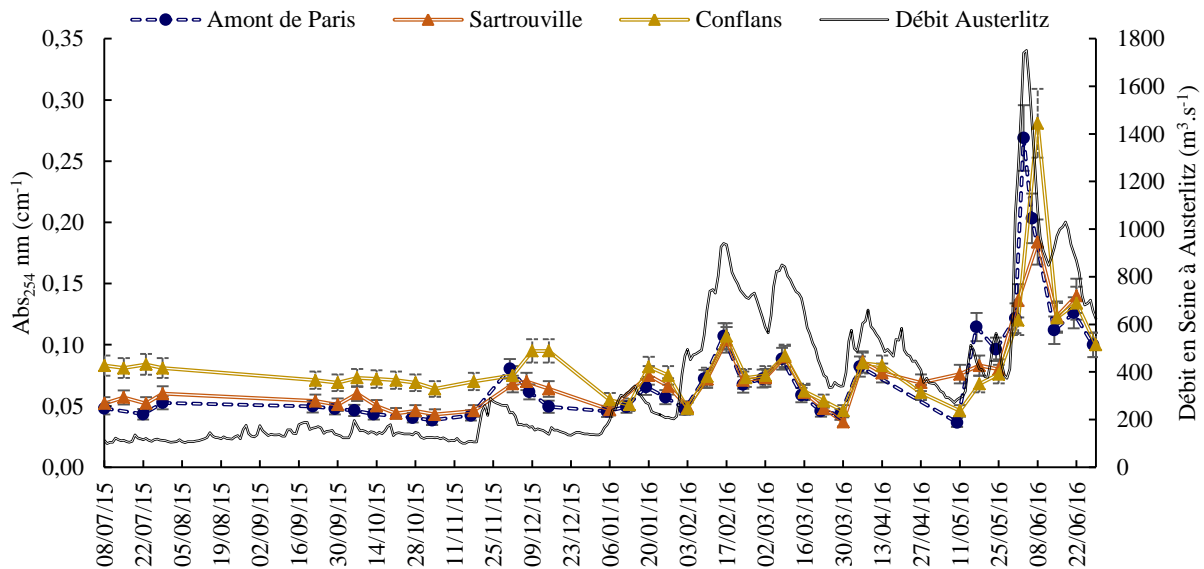


Figure 6: Chronique de l' Abs_{254} mesurée en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Entre le 18/11/15 et le 07/01/16, l'impact de la maintenance de la STEU Seine Aval est visible via l' Abs_{254} mesurée en Seine. Celle-ci augmente de 50 % entre Sartrouville ($0,06 \pm 0,006 \text{ cm}^{-1}$) et Conflans-Sainte-Honorine ($0,09 \pm 0,009 \text{ cm}^{-1}$) pour cette période. Pour le reste de la période des hautes eaux (27/01/16 - 29/06/16), en raison de la dilution des effluents urbains dans la Seine, les mesures d'absorbance 254 nm ne présentent plus de différences significatives (<10 %) entre l'amont et les points aval de Paris. Les plus hautes valeurs d'absorbances sont alors mesurées pour la crue du 03/06/16 avec une absorbance de $0,27 \pm 0,03 \text{ cm}^{-1}$. La Seine présente plus de composés aromatiques en hautes eaux qu'en basses eaux, probablement apportés par le ruissellement.

➤ Evolution du $SUVA_{254}$ de l'amont à l'aval de Paris

En amont de Paris, les valeurs de $SUVA_{254}$ sont comprises entre $1,21 \pm 0,18 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $3,34 \pm 0,50 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ (Figure 7). Des valeurs d'ordre similaire sont observées en aval de Paris pour des valeurs de $SUVA$ comprises entre $0,81 \pm 0,12 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$ et $4,26 \pm 0,64 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$.

Entre le 08/07/15 et le 18/11/15, le $SUVA_{254}$ ne présente pas de différences entre l'amont et l'aval de Paris et présente des valeurs moyennes de $1,90 \pm 0,28 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Cette valeur étant inférieure à $3 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$, la MOD observée en basses eaux est composée d'un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaire. Des valeurs similaires sont observées dans les eaux en sortie de dénitrification des STEU de *Seine Amont* ($1,92 \pm 0,28 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) et *Seine Grésillon* ($1,80 \pm 0,27 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) dans les travaux de Goffin (2017).

Du 18/11/15 au 27/01/16, le $SUVA_{254}$ moyen observé à Conflans-Sainte-Honorine est plus faible ($1,20 \pm 0,18 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) que celui observé pour l'amont et l'aval direct ($2,00 \pm 0,30 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$) de Paris à Sartrouville. Cela permet d'illustrer l'impact de la maintenance de la STEU *Seine Aval* est en Seine qui apporte une MOD plus hydrophile que la MOD issue de l'amont de Paris.

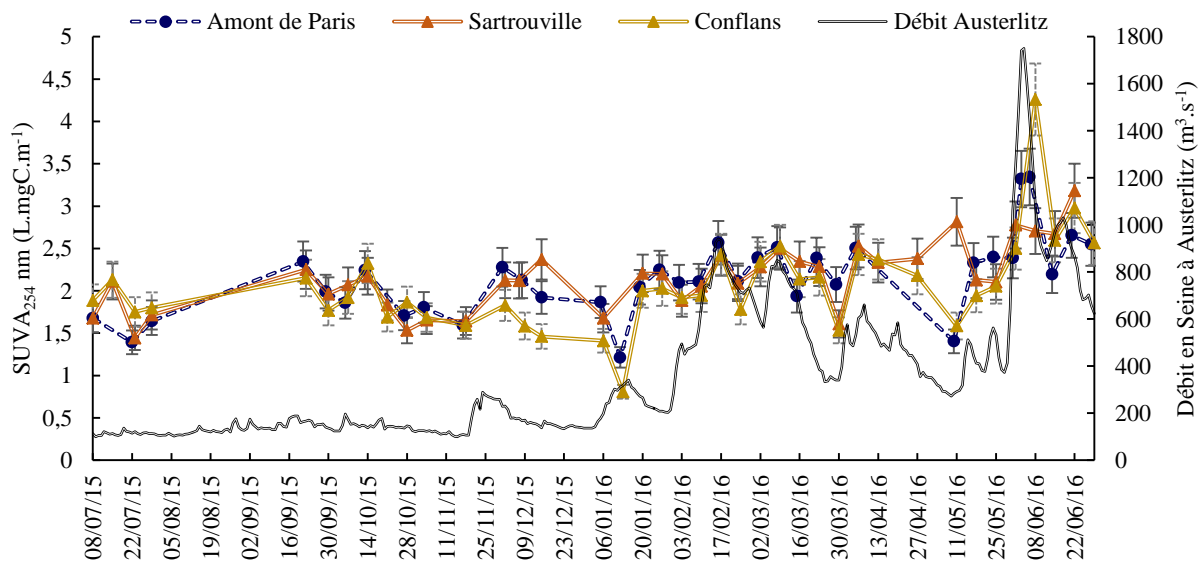


Figure 7: Chronique du $SUVA_{254\text{ nm}}$ mesuré en Seine en amont et aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine) avec écart type et débits de la Seine observés entre juillet 2015 et juin 2016

Du 27/01/16 à la fin du suivi, le $SUVA$ ne présente plus d'écart entre l'amont et l'aval de Paris et présente une valeur moyenne de $2,5 \pm 0,37 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. En période de hautes eaux, le $SUVA_{254}$ moyen observé est donc plus élevé qu'en période de basses eaux. On notera que l'épisode de crue du 28/05/16 au 29/06/16 (débit Seine $> 1000 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$) présente des valeurs maximales de $3,6 \pm 0,54 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$. Les valeurs de $SUVA_{254}$ étant inférieures à $4 \text{ L.mgC}^{-1}.\text{m}^{-1}$, un mélange de différents types de MOD aquatique comprenant un mélange de MO hydrophobe et hydrophile de divers poids moléculaire est observé. Des apports de composés aromatiques de type humique issus des eaux de ruissellement sur les sols seraient à l'origine de cette augmentation (Hood et al., 2006, Vidon et al., 2008).

2.2.3. Evolution de la MOD fluorescente en Seine entre l'amont et l'aval de Paris

Le Tableau 3 présente les intensités de fluorescence moyennes observées pour chaque composante PARAFAC en Seine, pour l'amont de Paris et l'aval de Paris (Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine). Ces valeurs moyennes sont présentées sur l'ensemble du suivi (Juillet 2015 - Juin 2016) mais également en période de basses (08/07/15 - 17/11/15) et hautes eaux (17/11/15 - 29/06/16).

➤ Evolution de la MOD amont-aval de Paris sur l'ensemble du suivi

Sur l'année de suivi (Tableau 3), les composantes de type substances humiques présentent des intensités de fluorescence moyennes (0,09 - 0,30 R.U) supérieures à celles observées pour des composantes de type protéique (0,05 - 0,18 R.U), indépendamment de la localisation amont-aval des prélèvements.

Les intensités de fluorescence moyenne des composantes C1 (0,28 - 0,30 R.U) et C7 (0,07 - 0,09 R.U) sont similaires entre les trois sites signifiant l'origine amont de cette composante en Seine sur l'année. Les composantes de type substances humiques C2 (0,15 R.U) et C4 (0,09 R.U) ont des intensités de fluorescence moyenne du même ordre entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville). Cependant, celles-ci augmentent de respectivement de 40 et 33 % à l'aval de Paris, entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine pour atteindre 0,21 R.U (C2) et 0,12 R.U (C4).

Ce sont les composantes de types substances humiques d'origine biologique récente (C6: 67 %; C3: 61 %) qui présentent les plus importantes augmentations de l'ensemble des composantes de type substances humique entre Sartrouville et Conflans.

Pour les composantes de type protéique (C5, C8, C9) une augmentation moyenne de 32 % est observée entre l'amont et l'aval de Paris (Sartrouville), permettant de visualiser les impacts des STEU de *Seine Amont* et de *Seine Centre* en Seine. Les valeurs moyennes d'intensités de fluorescence mesurées à Conflans-Sainte-Honorine font également état de l'impact de la STEU *Seine Aval* avec une augmentation de 157, 75 et 45 % des composantes de type protéique C8, C9 et C5. On notera que de plus faibles augmentations sont observées pour la composante C10 entre l'amont et l'aval de Paris (10 %), mais également que la contribution de la STEU *Seine Aval* induit une augmentation de 30 % de celle-ci.

Tableau 3 : Intensités de fluorescence moyennes observées sur l'ensemble du suivi, en hautes et basses eaux à l'amont et à l'aval de Paris (Sartrouville, Conflans-Sainte-Honorine).

Composantes PARAFAC			Types substances humiques						Type protéique			
			C4	C2	C7	C1	C6	C3	C5	C8	C9	C10
Intensité moyenne de fluorescence (R.U)	Année de suivi	Amont de Paris	0,10	0,15	0,09	0,29	0,12	0,19	0,09	0,05	0,06	0,09
		Sartrouville	0,09	0,15	0,08	0,28	0,12	0,21	0,11	0,07	0,08	0,10
		Conflans	0,12	0,21	0,07	0,30	0,20	0,34	0,16	0,18	0,14	0,13
	Basses eaux (08/07/15-18/11/15)	Amont de Paris	0,05	0,08	0,06	0,17	0,07	0,13	0,10	0,06	0,08	0,09
		Sartrouville	0,06	0,10	0,05	0,19	0,10	0,17	0,13	0,08	0,11	0,12
		Conflans	0,12	0,26	0,03	0,25	0,28	0,49	0,26	0,30	0,24	0,17
	Hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16)	Amont de Paris	0,12	0,17	0,11	0,34	0,14	0,22	0,09	0,05	0,06	0,08
		Sartrouville	0,11	0,16	0,09	0,32	0,14	0,23	0,10	0,07	0,06	0,09
		Conflans	0,12	0,19	0,09	0,32	0,16	0,28	0,12	0,12	0,10	0,12

Une évolution similaire des intensités de fluorescence de l'ensemble des composantes est observée entre l'amont et l'aval de Paris, indépendamment de la période des hautes et basses eaux. Un comportement différent est cependant observé en aval de la STEU *Seine Aval* pour ces deux périodes. En effet, en période de basses eaux les composantes humiques augmentent de 30 à 188 % et les composantes de type protéique de 41 à 275 %. De plus faibles augmentations d'intensités de fluorescence moyennes sont observées en période de hautes eaux, pour une gamme de 0 à 21 % pour les composés de type humique et une augmentation de 20 à 71 % pour les composantes de type protéique, après les rejets de la STEU *Seine Aval*. La Figure 8 illustre l'évolution des pourcentages de contribution de chaque composante de fluorescence au signal de fluorescence total entre l'amont et l'aval de Paris, avec le pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et de composantes de type protéique (traits pointillés gris).

La MOD présente en Seine est majoritairement de type substances humiques et présente une composition proche entre l'amont (76 %) et l'aval immédiat de Paris (73 %). Néanmoins, une décroissance de 13 % de la contribution moyenne des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont de Paris et l'aval de la STEU *Seine Aval* (Conflans). Une augmentation de la proportion du signal de fluorescence de type protéique et de type substances humiques issues d'une activité biologique récente est observée. L'amont de Paris présente des contributions de 24% des composantes protéiques (C5, C8, C9, C10) et de 25 % des composantes de type humique d'origine biologique récente (C3, C6) contre des pourcentages de 34 % et 29 % pour l'aval de la STEU *Seine Aval*. Ainsi la contribution totale de ces composantes augmente de 30 % entre l'amont et l'aval de Paris en passant de 49 % à 63 %.

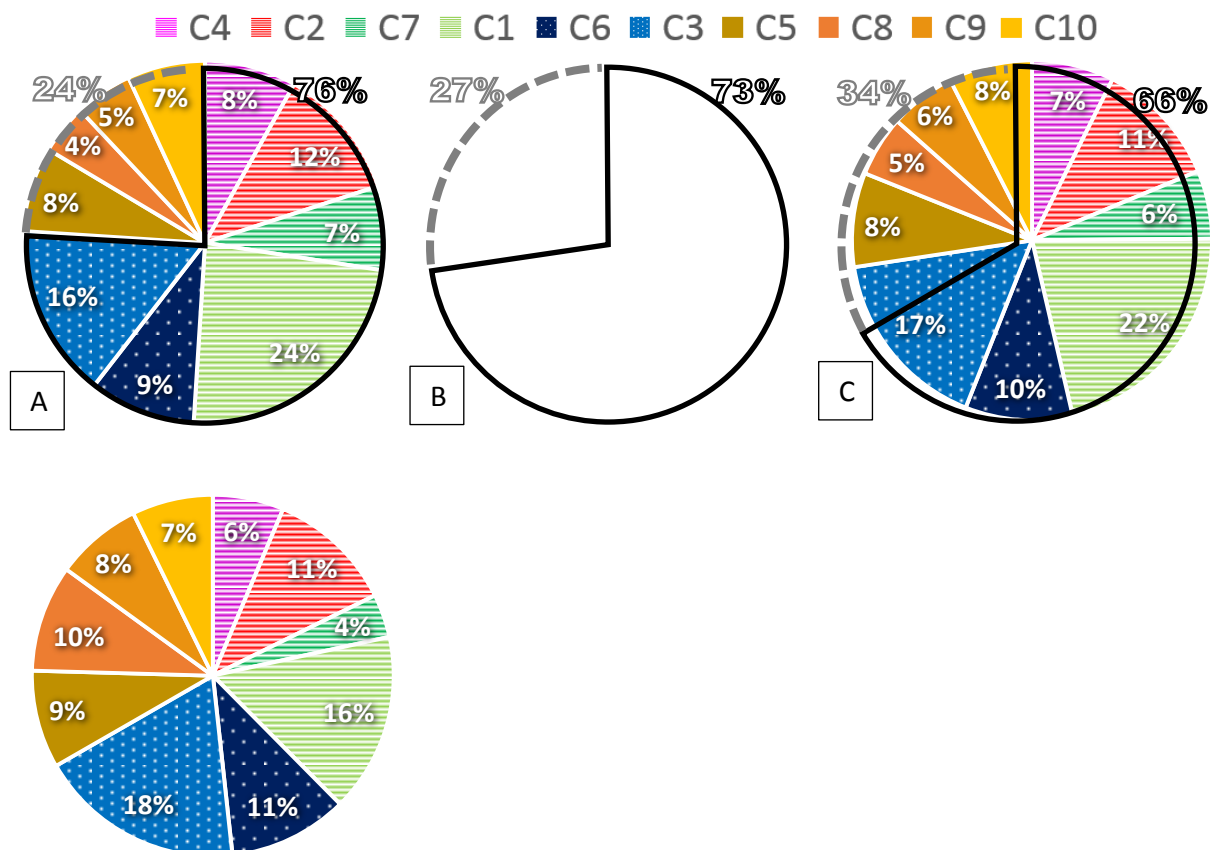


Figure 8 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyenné sur l'ensemble de la période de suivi entre Juillet 2015 et Juin 2016, avec en hachuré les composés de types substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issus d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de types protéique

Ainsi le suivi de ces composantes peut permettre d'identifier les impacts des différentes STEU sur la MOD de la Seine. En effet, la composante C8 ($\lambda_{ex-em} = 275/370$ nm) présente des similitudes avec la fluorescence des composés de type tryptophane identifiées en entrée de STEU dans l'étude de Goffin (2017) ($\lambda_{ex-em} = 275/378$ nm).

➤ Evolution de la MOD amont-aval de Paris en période de bas débits

En période de bas débits (08/07/15 - 18/11/15), les intensités de fluorescence moyenne observées en amont de Paris sont comprises entre 0,05 et 0,17 R.U selon les composantes. Une plage similaire d'intensités de fluorescence similaire est observée en aval de Paris (0,06 - 0,19 R.U). Enfin, une plage d'intensités de fluorescence moyenne plus importante est observée en aval du rejet de la STEU Seine Aval (0,03 - 0,49 R.U).

La Figure 9 présente les contributions des composantes PARAFAC au signal de fluorescence totale observée entre l'amont et l'aval de Paris (Sartrouville et Conflans) en période de bas débits, avec pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et de composantes de type protéiques (traits pointillés gris).

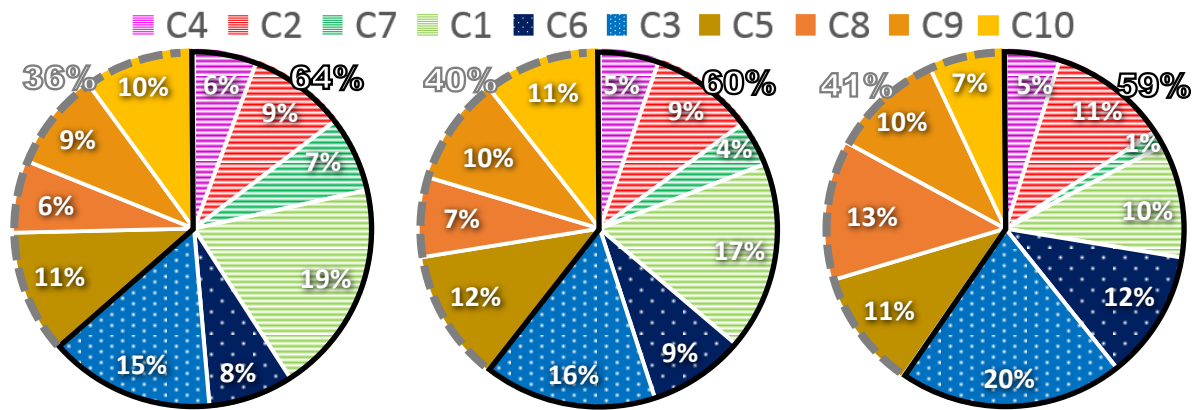


Figure 9 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyennés sur l'ensemble de la période de bas débits (08/07/15-18/11/15), avec en hachuré les composés de types substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issus d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de types protéique

Une décroissance du pourcentage total de la contribution des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont et l'aval immédiat de Paris en passant de 64 % à 60 %. Cette modification du pourcentage de répartition peut être imputée aux rejets des STEU *Seine Amont* et *Seine Centre*. Cette répartition est également observée pour Conflans en aval de la STEU *Seine Aval*. Néanmoins, toutes les composantes de fluorescence faisant partie d'un groupe de composante (ex : humique vs protéine) n'évoluent pas de façon identique entre l'amont et l'aval de Paris.

Bien que les intensités de fluorescence des composés de type protéique augmentent de l'amont à l'aval de Paris, la contribution des composantes de type protéine-tryptophane C9 (10 %) et C5 (11 %) restent quasi stables de l'amont à l'aval de Paris. Seule C10, liée à l'activité autochtone et aux écoulements de base présente une diminution de sa contribution au signal de fluorescence total entre les deux points aval de Paris (11% -> 7%). Enfin, c'est la composante C8 similaire à la fluorescence des composés de type tryptophane observés en entrée de STEU (Goffin, 2017), qui présente l'augmentation la plus importante de sa contribution au signal de fluorescence total moyen observé en aval de la STEU *Seine Aval*, en passant de 7 % (0,08 R.U) à 13 % (0,30 R.U).

Différentes tendances sont également observées pour les composés de types substances humiques. La contribution des composantes les plus humiques, C4 (6 %) et C2 (10 %) reste quasiment stable entre l'amont et l'aval de Paris. Seuls les pourcentages de contributions moyens de C1 (19 % -> 10 %) et C7 (7 % -> 1%) diminuent entre l'amont et l'aval de Paris. Enfin, les pourcentages de contribution des composantes de types substances humiques issues d'une activité biologique récente passent de 15 à 20 % pour C3 et de 8 à 12 % pour C6. L'augmentation de C6 et C3 est liée aux différents rejets de STEU localisés entre l'amont et l'aval de Paris.

➤ Evolution de la MOD amont-aval de Paris en période de hauts débits

En période de hauts débits (18/11/15 - 29/06/16), les intensités de fluorescences moyennes sont comprises entre 0,05 et 0,34 R.U, selon les composantes, en amont de Paris. En aval immédiat de Paris, les intensités de fluorescence moyennes couvrent une gamme équivalente comprise entre 0,06 et 0,32 R.U. Une gamme d'intensités de fluorescence proche (0,09 - 0,32 R.U) est également observée en aval du rejet de la STEU *Seine Aval*.

La Figure 10 illustre le pourcentage de répartition des composantes PARAFAC entre l'amont et l'aval de Paris (Sartrouville, Conflans) avec pourcentage total de composantes de type substances humiques (traits noirs) et de composantes de type protéique (traits pointillés gris).



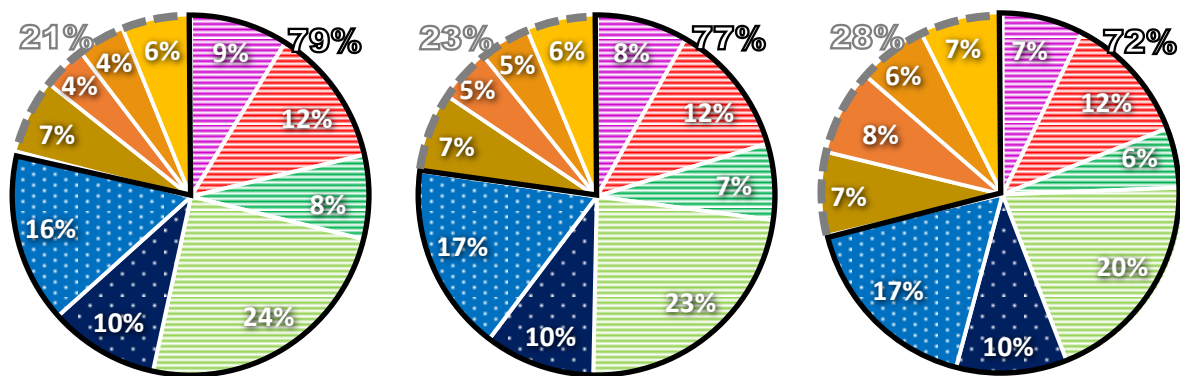


Figure 10 : Pourcentage de fluorescence de chacune des composantes PARAFAC observées en Seine entre l'amont (A) et l'aval de Paris: Sartrouville (B), Conflans-Sainte-Honorine (C) moyennés sur l'ensemble de la période de hauts débits (18/11/15-29/06/16), avec en hachuré les composés de types substances humiques, en petits points les composés de type substances humiques issus d'une activité biologique récente et en couleur pleine les composés de type protéique

La répartition du signal de fluorescence observée en Seine entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville) présente des contributions similaires des composés fluorescents de type substances humiques (79 - 77 %) et protéiques (21 - 23 %). Le site de Conflans présente une contribution des composés de type substances humiques (72 %) plus basse que ces deux sites amont, due à une contribution plus élevée des composantes de type protéique (28 %) induite par C8 (similaire aux composés de type tryptophane observés dans les eaux d'entrée de STEU, (Goffin, 2017).

Ces résultats permettent de supposer qu'en période de hauts débits, on observe une dilution des rejets de STEU de Seine Amont ($600\,000\text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) et Seine Centre ($240\,000\text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) de par la stabilité de la signature de fluorescence observée entre l'amont et l'aval de Paris. Enfin, les impacts de la STEU Seine Aval ($1\,700\,000\text{ m}^3.\text{j}^{-1}$) sont encore visibles sur la qualité de la MOD en Seine via le suivi de C8 qui augmente de 60 % entre Sartrouville et Conflans.

➤ Profils types d'évolution de la MOD fluorescente de l'amont à l'aval de Paris en Seine

À la vue de ces observations, 4 profils types de l'évolution de l'intensité de fluorescence mesurée entre Juillet 2015 et Juin 2016 pour l'amont et l'aval de Paris (Sartrouville, Conflans) ont été mis en évidence. Ces tendances sont présentées dans la Figure 11. Trois typologies ont été observées pour les composantes de type substances humiques (types 1, 2, 3) et une associée aux composantes de type protéique (type 4). Seule la composante C10 ne sera pas discutée ici.

La typologie 1 est exclusive à la composante de type substances humiques C7. Elle présente une faible diminution de son intensité de fluorescence entre l'amont et l'aval Paris (22 %). Celle-ci évolue avec les débits mesurés en Seine en présentant une valeur moyenne d'intensité de fluorescence de 0,05 R.U en basses eaux et de 0,10 R.U en hautes eaux. Cela confirme que cette composante provient probablement de l'amont de l'agglomération parisienne ou peut être attribuée à des processus de transformations de la MOD.

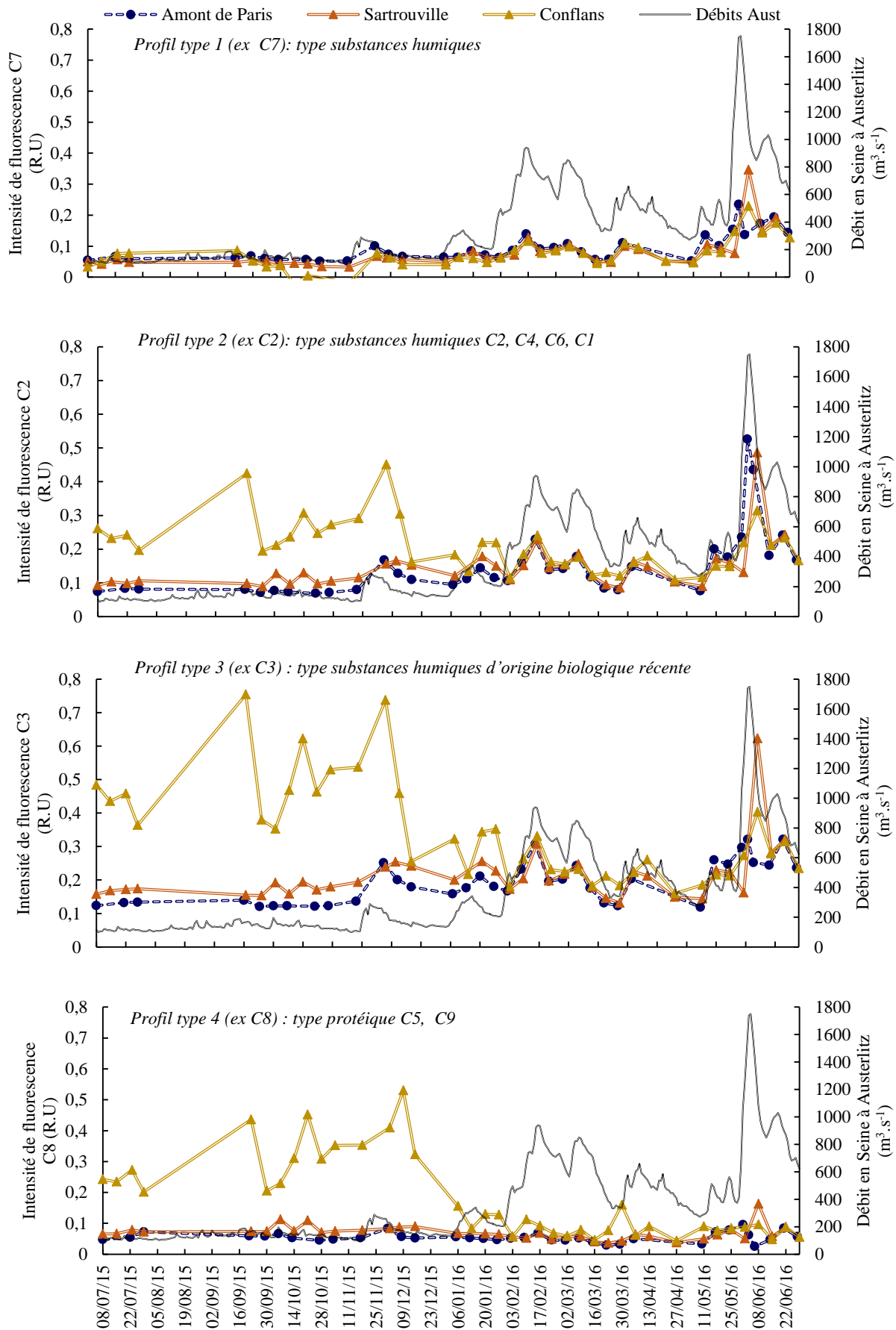


Figure 11: Profils types de l'évolution de l'intensité de fluorescence de composantes PARAFAC entre l'amont et l'aval de Paris de juillet 2015 à juin 2016

La typologie d'évolution 2 est observée pour les composantes de type substances humiques C4, C2, et C6. En période de basses eaux (08/07/15 - 18/11/15), les intensités de fluorescence moyennes observées augmentent respectivement de 20, 25 et 43 % entre l'amont et l'aval de Paris à Sartrouville. Cette évolution peut être reliée aux rejets des STEU de *Seine Amont* et *Seine Centre* en Seine. De plus, on observe une augmentation de 100, 160 et 180 % des intensités de fluorescence moyennes de ces composantes entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine, imputable à l'impact de la STEU *Seine Aval*. À l'inverse, en période de hautes eaux (18/11/15 - 29/06/16), les intensités de fluorescence moyenne observées de C2, C4 et C6 ne présentent pas de différence (écart < 5 %) pour les trois sites et semblent assujetties à l'évolution du débit de la Seine.

La typologie d'évolution 3 est visible uniquement pour la composante de type substances humiques d'origine biologique C3. En basses eaux, comme pour la typologie 2, l'évolution des intensités de fluorescences moyennes de la composante C3 reflète les apports des différentes STEU en Seine. Une augmentation de 31 % de son intensité moyenne est visible entre l'amont et l'aval de Paris à Sartrouville (STEU *Seine Amont* et *Seine Centre*), puis augmente de 188 % après Conflans-Sainte-Honorine (STEU *Seine Aval*). En période de hautes eaux, une faible augmentation de son intensité moyenne de fluorescence est reportée entre l'amont et l'aval de Paris à Sartrouville et Conflans (<10%). Ces plus faibles écarts de fluorescence observés en périodes de hautes eaux peuvent être liés à la plus forte dilution rejets de la STEU *Seine Aval* en Seine, mais également à la fin de la période de maintenance de son traitement biologique (01/10/15 - 31/01/16). Bien que son évolution semble suivre les débits, de plus importants écarts d'intensités de fluorescence sont visibles lors de la crue du 03/06/16. En effet, l'intensité de fluorescence de C3 à l'amont de Paris est de 0,25 R.U alors que des valeurs de 0,62 R.U et 0,34 R.U sont mesurées à Sartrouville et Conflans.

La typologie 4 est associée aux composantes de type protéique C5, C8 et C9. En basses eaux, leurs intensités de fluorescence moyennes augmentent de 30, 33 et 37 % entre l'amont et l'aval de Paris à Sartrouville. Celles-ci évoluent de 100, 275 et 181 % après Conflans-Sainte-Honorine. Ces augmentations illustrent les apports des rejets urbains des différentes STEU localisées le long de la Seine. En hautes eaux, une augmentation de 11 et 40 % (la composante C9 reste stable) de l'intensité de fluorescence moyenne de ces composantes est visible entre l'amont et l'aval immédiat de Paris (Sartrouville). Enfin, une augmentation de 20, 71 et 66 % est observée pour les intensités moyennes des composantes C5, C8 et C9 entre Sartrouville et Conflans-Sainte-Honorine. Ces plus faibles écarts de fluorescence observés en périodes de hautes eaux peuvent être liés à la plus forte dilution rejets de la STEU *Seine Aval* en Seine, mais également à la fin de la période de maintenance de son traitement biologique (01/10/15 - 31/01/16).

Conclusion

Ces travaux ont porté sur la caractérisation physico-chimique de la MOD par spectrométrie de fluorescence et notamment l'impact des rejets urbains de l'agglomération parisienne sur la MOD en Seine. Pour ce faire, un suivi hebdomadaire par spectrométrie de fluorescence 3D de la MOD en Seine, Marne (de Chennevières à Alfortville) et Oise (Conflans-Sainte-Honorine) a été réalisé sur un ensemble de 12 sites de prélèvement (n=373) entre juillet 2015 et juin 2016.

Dans un premier temps, un modèle PARAFAC a été développé pour l'ensemble des cours d'eau étudiés permettant d'obtenir une caractérisation fine de la qualité de MOD fluorescente. Dix composantes de fluorescence, classées en trois familles distinctes de composés type de fluorescence constitutif de la matière organique ont été identifiées. Les composantes C10, C9, C5 et C8 sont associées à des composés de type protéique (bandes γ et δ). Les composantes C1, C7, C2 et C4 sont reliées à fluorescence de composés de type substances humiques (bandes α et α') de diverses maturités. Enfin les composantes C3 et C6 sont associées à des composés de types substances humiques issus d'une activité biologique récente (bande β). Le modèle développé présente deux composantes communes (C4 et C7) sur les sept composantes obtenues lors d'une étude réalisée par P.T.Nguyen (2014) sur le même bassin entre 2011 et 2013. Ces différences de nombre et type de composantes peuvent être associées à une fréquence d'échantillonnage plus importante dans le cadre de ce travail, ainsi qu'au nombre plus important d'échantillons utilisés pour réaliser le traitement de déconvolution par PARAFAC (n = 373 vs 102). Néanmoins, on notera que l'augmentation du nombre de composantes identifiées doit principalement être imputée aux variations temporelles et à la typologie de MOD en présence plutôt qu'à l'augmentation du nombre de prélèvements.

Dans un second temps, ces travaux ont porté sur l'étude de l'évolution spatio-temporelle de la MOD en Seine, entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne. En période de basses-eaux, une décroissance du pourcentage total de la contribution des composantes de type substances humiques est observée entre l'amont et l'aval immédiat de Paris en passant de 64 % à 60 %. Cette modification du pourcentage de répartition peut être imputée aux rejets des STEU *Seine Amont* ($600\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$) et *Seine Centre* ($240\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$). Cette répartition est également observée en aval de la STEU *Seine Aval* ($1\,700\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$). Néanmoins, toutes les composantes de fluorescence n'évoluent pas de façon identique entre l'amont et l'aval de Paris. Différentes typologies d'évolution des composantes de fluorescentes ont été identifiées, permettant de mettre en évidence le comportement STEU spécifique de certaines composantes telles que les composantes de type protéiques (C5, C9, C8) et les composantes de type substances humiques issues d'une activité biologique récente (C3). Les plus importantes augmentations de fluorescence sont observées pour les composantes C3 (188 %) et C8 (275 %) entre l'aval immédiat de Paris et l'aval de la STEU *Seine Aval* en périodes de basses eaux suite à une période de maintenance de sa filière de traitement biologique. Pour les hautes eaux, celles-ci présentent des intensités de fluorescence plus basses illustrant le phénomène de dilution des rejets de STEU par les hauts débits.

Une autre typologie inclut les composantes de types substances humiques (C1, C2, C4) et une composante de type substances humiques issue d'une activité récente (C6). Bien qu'elles augmentent après la STEU *Seine Aval* en période de bas débits, celles-ci augmentent avec le débit de la Seine en période hauts débits ce qui peut laisser supposer qu'une partie de ces composantes ne provient pas des rejets de STEU. Enfin, la composante C7 n'est pas liée aux rejets de STEU car celle-ci ne présente pas d'évolution entre l'amont et l'aval de Paris, mais présente des évolutions de ses intensités en fonction des débits de la Seine. Ainsi, ce suivi a permis de mettre en évidence les impacts des différentes STEU de l'agglomération parisienne sur la qualité et de la quantité de la MOD par spectrométrie de fluorescence. Le suivi des composantes C8 et C3 pourrait servir de traceur de l'impact des rejets de STEU.

Des signatures de fluorescence bien spécifiques peuvent être identifiées selon la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur. La signature de fluorescence observée dans le milieu récepteur, présentait une majorité de composés de type protéique (C8) spécifique de cette activité anthropique

ainsi que des composés de type substances humiques biologiques récentes (C3). Ces composantes pourraient servir de traceur de l'impact des STEU. Les gestionnaires des milieux récepteurs pourraient ainsi suivre aisément les variations de la MOD et la survenue d'épisodes de désoxygénation des milieux aquatiques.

Ces résultats illustrent ainsi le fort potentiel d'application de la spectrométrie de fluorescence 3D dans les milieux récepteurs aquatiques en termes de caractérisation rapide de la MOD fluorescente et de prédiction de la concentration en COD dans des milieux récepteurs sous forte pression urbaine (rapport 2016 pour ce dernier point). De telles observations ouvrent également de nombreux autres champs d'applications. Cet outil permet notamment d'apporter des informations complémentaires sur la nature et l'origine de la MOD dans le milieu récepteur. Cette technique permettrait donc d'apporter aux gestionnaires de stations de potabilisation, une connaissance fine et rapide de la qualité et quantité de MOD présente dans les eaux prélèvements et permettre alors une gestion plus efficace des ouvrages de potabilisation des eaux.

Références bibliographiques

- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51 (4), 325-346. doi: 10.1016/0304-4203(95)00062-3
- Coble, P.G., Lead, J., Baker, A., Reynolds, D.M., Spencer, R.G., 2014. *Aquatic organic matter fluorescence*. Cambridge University Press.
- Cohen, E., Levy, G.J., Borisover, M., 2014. Fluorescent components of organic matter in wastewater: Efficacy and selectivity of the water treatment. *Water Research* 55, 323–334. doi:10.1016/j.watres.2014.02.040
- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence Spectroscopy Reveals Ubiquitous Presence of Oxidized and Reduced Quinones in Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 39, 8142–8149. doi:10.1021/es0506962
- Cory, R.M., Boyer, E.W., McKnight, D.M., 2011. Spectral Methods to Advance Understanding of Dissolved Organic Carbon Dynamics in Forested Catchments. In: Levia D., Carlyle-Moses D., Tanaka T. (eds) *Forest Hydrology and Biogeochemistry*. Ecological Studies (Analysis and Synthesis) 216. Springer, Dordrecht.
- Goffin, A., 2017. Potentiel d'utilisation de la spectrométrie de fluorescence 3D pour la caractérisation en ligne de la matière organique dissoute: de la station d'épuration au milieu récepteur. Thèse de l'Université Paris Est (268 p).
- Graeber, D., Gelbrecht, J., Pusch, M.T., Anlanger, C., von Schiller, D., 2012. Agriculture has changed the amount and composition of dissolved organic matter in Central European headwater streams. *Science of The Total Environment* 438, 435–446. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.08.087
- Graeber, D., Boëchat, I.G., Encina-Montoya, F, Esse, C., Gelbrecht, J., Goyenola, G., Gücker, B., Heinz, M., Kronvang, B., Meerhoff, M., Nimptsch, J., Pusch, M.T, Silva, R.C.S, Schiller, D.V., Zwirnmaan, E., 2015. Global effects of agriculture on fluvial dissolved organic matter. *Scientific Reports* 6, 16328. doi:10.1038/srep16328
- Hood, E., Fellman, J., Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Edwards, R., D'Amore, D., Scott, D., 2009. Glaciers as a source of ancient and labile organic matter to the marine environment. *Nature* 462, 1045–8.
- Kothawala, D.N., Stedmon, C.A., Müller, R.A., Weyhenmeyer, G.A., Köhler, S.J., Tranvik, L.J., 2014. Controls of dissolved organic matter quality: evidence from a large-scale boreal lake survey. *Global Change Biology* 20, 1101–1114. doi:10.1111/gcb.12488
- Lapierre, J.-F., del Giorgio, P.A., 2014. Partial coupling and differential regulation of biologically and photochemically labile dissolved organic carbon across boreal aquatic networks. *Biogeosciences* 11, 5969–5985. doi:10.5194/bg-11-5969-2014
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C.A., 2009. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Applied spectroscopy* 63 (8), 936–940. doi: 10.1366/000370209788964548
- Murphy, K.R., Hambly, A., Singh, S., Henderson, R.K., Baker, A., Stuetz, R., Khan, S.J., 2011. Organic Matter Fluorescence in Municipal Water Recycling Schemes: Toward a Unified PARAFAC Model. *Environmental Science & Technology* 45 (7), 2909–2916. doi: 10.1021/es103015e
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Analytical Methods* 5, 6557. doi:10.1039/c3ay41160e

- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R., 2014. OpenFluor– an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods* 6, 658–661. doi:10.1039/C3AY41935E
- Nguyen, P.T., 2014. Study of the aquatic dissolved organic matter from the Seine River catchment (France) by optical spectroscopy combined to asymmetrical flow field-flow fractionation. Université de Bordeaux.
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31 (12), 1765-1781. doi: 10.1016/S0146-6380(00)00124-8
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239–254. doi:10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnology and Oceanography* 50, 1415–1426.
- Swietlik, J., Sikorska, E., 2006. Characterization of natural organic matter fractions by high pressure size-exclusion chromatography, specific UV absorbance and total luminescence spectroscopy. *Polish Journal of Environmental Studies* 15, 145.
- Vidon, P., L. E. Wagner, and E. Soyeux (2008), Changes in the character of DOC in streams during storms in two Midwestern watersheds with contrasting land uses, *Biogeochemistry*, 88, 257–270, doi:10.1007/s10533-008-9207-6.
- Walker, S.A., Amon, R.M.W., Stedmon, C., Duan, S., Louchouart, P., 2009. The use of PARAFAC modeling to trace terrestrial dissolved organic matter and fingerprint water masses in coastal Canadian Arctic surface waters. *Journal of Geophysical Research* 114. doi: 10.1029/2009JG000990
- Williams, C.J., Yamashita, Y., Wilson, H.F., Jaffé, R., Xenopoulos, M.A., 2010. Unraveling the role of land use and microbial activity in shaping dissolved organic matter characteristics in stream ecosystems. *Limnology and Oceanography* 55, 1159–1171. doi:10.4319/lo.2010.55.3.1159
- Williams, C.J., Frost, P.C., Xenopoulos, M.A., 2013. Beyond best management practices: pelagic biogeochemical dynamics in urban stormwater ponds. *Ecological Applications* 23, 1384–1395.
- Yamashita, Y., Tanoue, E., 2003. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Marine Chemistry* 82, 255–271. doi:10.1016/S0304-4203(03)00073-2
- Yamashita, Y., Jaffé, R., Male, N., Tanoue, E., 2008. Assessing the dynamics of dissolved organic matter (DOM) in coastal environments by excitation emission matrix fluorescence and parallel factor analysis (EEM-PARAFAC). *Limnology and Oceanography* 53, 1900.
- Yamashita, Y., Scinto, L.J., Maie, N., Jaffé, R., 2010. Dissolved Organic Matter Characteristics Across a Subtropical Wetland's Landscape: Application of Optical Properties in the Assessment of Environmental Dynamics. *Ecosystems* 13, 1006–1019. doi:10.1007/s10021-010-9370-1
- Yamashita, Y., Panton, A., Mahaffey, C., Jaffé, R., 2011. Assessing the spatial and temporal variability of dissolved organic matter in Liverpool Bay using excitation–emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. *Ocean Dynamics* 61, 569–579. doi:10.1007/s10236-010-0365-4