

Caractérisation des matières organiques par les sondes spectrophotométriques UV-Vis

TESTS PRELIMINAIRES EN LABORATOIRE SUR DES EAUX USEES

M. Masson, N. Guigues, M. Arhror, N. Forquet, S. Raveau

Juin 2017

Rapport d'étape

En partenariat avec



Avec le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2016, dans le cadre du thème « Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes ».

Auteur (s) :

Matthieu Masson
Irstea
matthieu.masson@irstea.fr

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Myriam Arhror
Irstea
myriam.arhror@irstea.fr

Nicolas Forquet
Irstea
nicolas.forquet@irstea.fr

Sandrine Raveau
LNE
Sandrine.raveau@lne.fr

Vérification du document :

Bénédicte Lepot
INERIS
benedicte.lepot@ineris.fr

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Les correspondants

AFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

Etablissement : Marina Coquery, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : Matthieu Masson, Nathalie Guigues, Myriam Arhror, Nicolas Forquet, Sandrine Raveau - Caractérisation des matières organiques par les sondes spectrophotométriques UV-Vis - tests préliminaires en laboratoire - Rapport AQUAREF 2017 - 40 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

INTRODUCTION	7
1. MATERIEL ET METHODE	9
1.1 Expérimentation mise en place	9
1.2 Principe de fonctionnement des 2 spectrophotomètres UV-visible de terrain	13
1.3 Traitement préliminaires des spectres UV-visible	14
2. RESULTATS	15
2.1 Paramètres majeurs mesurés dans les différentes fractions.....	15
2.2 Caractérisation physico-chimiques des fractions	21
3. EVALUATION DES PERFORMANCES DES SPECTROPHOTOMETRES POUR MESURER LES PARAMETRES MAJEURS	24
4. SIGNATURE DES FRACTIONS COLLOÏDALES ET PARTICULAIRES	27
4.1 Allures des spectres	27
4.2 Compensation spectrale de la turbidité	29
5. MISE EN EVIDENCE DE LA VARIATION DE NATURE DE LA MATIERE ORGANIQUE AU TRAVERS DE L'ANALYSE DES SPECTRES UV-VISIBLE	31
5.1 Analyse globale des spectres	31
5.2 Interprétation d'indicateurs spécifiques basés sur les spectres.....	33
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	39
RÉFÉRENCES.....	41

CARACTERISATION DES MATIERES ORGANIQUES PAR LES SONDAS SPECTROPHOTOMETRIQUES UV-VIS
M. Masson (Irstea), N. Guigues (LNE), M. Arhror (Irstea), N. Forquet (Irstea), S. Raveau (LNE)

RESUME

Afin d'améliorer la qualité de l'évaluation de l'état chimique des eaux, des méthodes alternatives aux méthodes de prélèvement et d'analyses classiques se développent. Parmi ces techniques alternatives, les systèmes spectrophotométriques UV-visible, permettant des mesures in situ et en continu, sont de plus en plus utilisés. Des sondes commercialisées permettent d'obtenir des teneurs en matières en suspension (MES), nitrates, demande chimique en oxygène (DCO) ou carbone organique à partir des spectres UV-visible enregistrés. De nombreuses études montrent qu'il semble possible d'accéder, à partir des spectres UV-vis, à d'autres types d'informations sur la qualité de la matière organique comme le degré d'aromaticité ou la taille globale des molécules organiques.

Ce rapport d'étape explore le potentiel de la mesure spectrophotométriques UV-visible pour apporter des informations sur la qualité de la matière organique de différents types d'eaux et avec des scénarios différents. Pour cela, une expérimentation préliminaire a été réalisée en laboratoire : plusieurs eaux résiduaires (eaux brutes non traitées et eaux traitées) de deux stations de traitement ont été caractérisées avec deux systèmes de mesure différents (sonde spectro::lyser et système Pastel Uviline). Ces eaux ont été physiquement fractionnées (par tamisage et filtration) afin de voir l'influence des différentes classes de particules ou de molécules organiques sur les spectres UV-vis. Les premiers résultats montrent une bonne concordance entre les deux systèmes de mesures pour l'analyse des paramètres majeurs comme MES, nitrates, DCO, DBO et COT. Ces analyses pourraient être améliorées en prenant en compte une calibration locale.

Un ensemble d'indicateurs a été estimé à partir des spectres : SUVA, rapports d'absorbance (250/365nm ; 465/665nm), pentes spectrales sur les domaines 275-295 nm et 350-400 nm. Ces indicateurs montrent clairement que la qualité de la matière organique des deux stations est différente, et qu'elle évolue aussi au cours du temps de prélèvement pour une même station. Les évolutions de ces indicateurs dans les différentes fractions semblent cohérentes avec les résultats attendus sur les changements de poids moléculaire, de degré d'aromaticité ou d'humification.

Enfin, une analyse de l'ensemble des spectres par des outils statistiques descriptifs (type analyse en composantes principales) permettent clairement de différencier les différentes eaux et fractions en fonctions des caractéristiques des eaux et de la matière organique qu'elles contiennent. Ce type d'analyse de données permettrait d'observer des variations de qualité de matière organique comme une évolution dans le temps ou la détection de rejets dans le milieu naturel.

Mots clés (thématique et géographique) :

Matière organique, Eau résiduaire, eau de surface, spectroscopie, spectre UV-vis, mesure en continu, mesure in situ, descripteurs.

CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER BY IN SITU UV-VIS SPECTROMETRY

M. Masson (Irstea), N. Guigues (LNE), M. Arhror (Irstea), N. Forquet (Irstea), S. Raveau (LNE)

ABSTRACT

In order to improve the chemical status assessment of surface waters, some alternative methods for sampling and laboratory analysis were developed. Among these alternative methods, UV-visible spectrophotometric techniques are increasingly used as they allow in situ and continuous measurements. The UV-vis spectra obtained by commercial devices allow the quantification of suspended particulate matter (SPM), nitrates, chemical oxygen demand (COD) or organic carbon. Numerous studies show that the UV-vis spectra would provide information on the quality of organic matter such as the degree of aromaticity or the overall size of organic molecules.

This report explores/investigates the potential of UV-visible spectrophotometric measurement to provide information on the quality of organic matter in different types of water and scenario. For this, a preliminary experiment was carried out in the laboratory: several wastewaters (untreated raw water and treated water) from two treatment plants were characterized by two different measurement systems (spectro probe: lyser and Pastel Uviline system). The samples were physically fractionated (by sieving and filtration) to highlight the influence of different classes of particles or organic molecules on the UV-vis spectra.

The first results showed a good agreement between the two measurement systems for the analysis of major parameters such as SPM, nitrates, COD, BOD and TOC. These analyses could be improved by using local calibration.

A set of indicators was estimated from the spectra: SUVA, absorbance ratios (250/365nm; 465/665nm), spectral slopes over the 275-295 nm and 350-400 nm ranges. These indicators clearly showed that the quality of organic matter at the two stations was different, with changes over the sampling time for each station. Comparison and evolution of these indicators along the different fractions seem consistent with the expected results on changes in molecular weight, degree of aromaticity or humification.

Finally, an analysis of all spectra using descriptive statistical tools (such as principal component analysis) clearly differentiates the different waters and fractions according to their origin and characteristics of the organic matter. This type of data analysis would make it possible to observe variations in organic matter quality such as changes over time or the detection of releases into the natural environment.

Key words (thematic and geographical area):

Organic matter, wastewater, surface water, spectroscopy, UV-vis spectrum, continuous measurement, in situ measurement, descriptors.

INTRODUCTION

Les systèmes de mesure in situ et en continu font partie des techniques alternatives permettant d'améliorer la qualité de l'évaluation de l'état chimique et écologique des eaux (Allan et al., 2006). Ils ne remplacent pas les mesures classiques, i.e. prélèvement, conditionnement de l'échantillon et analyse en laboratoire, mais apportent des informations supplémentaires. Outre le fait que ces systèmes s'affranchissent de l'étape de manipulation de l'échantillon et donc d'une potentielle modification des paramètres physico-chimiques à mesurer, le grand avantage de la mesure in situ et en continu réside dans une fréquence accrue des mesures permettant une lecture dynamique des résultats. Si le système de mesure permet de visualiser et/ou de récupérer les données en temps réel, alors ces systèmes permettent une réactivité très importante et une intervention rapide en cas de changement de qualité des eaux (Commissariat général au développement durable, 2014).

Parmi les systèmes de mesure in situ et en continu, les sondes spectrophotométriques UV-visible sont largement utilisées (Hou et al., 2013). Il existe plusieurs types de sondes commercialisées qui permettent de mesurer les concentrations en nitrate, matières en suspension, demande chimique en oxygène ou carbone organique. Le principe de fonctionnement des sondes ainsi qu'une description des méthodes d'exploitation des spectres pour accéder aux concentrations cibles, avec leurs limites et recommandations pour obtenir des résultats fiables, sont synthétisés dans deux rapports précédents (Masson, 2015 ; Masson, 2016). Deux principales méthodes sont généralement utilisées :

- méthodes de déconvolution des spectres mesurés par une combinaison linéaire de spectres de référence ;
- méthodes chimiométriques basées sur des régressions de type PCR (régression en composantes principales) ou PLSR (régression par la méthode des moindres carrés) qui établissent des relations robustes entre les concentrations de composés/paramètres cibles et des valeurs d'absorbance mesurées à des longueurs d'onde choisies de façon optimale.

Dans le contexte du traitement des eaux usées, ces sondes permettent de mesurer les charges organiques entrant et sortant des différents systèmes de traitement (e.g. de Bénédictis et Bertrand-Krajewski, 2006) et peuvent aussi être utilisées pour améliorer le réglage en temps réel des procédés d'épuration des eaux (Langergraber et al., 2004a, Olsson et al., 2014) ou d'alimenter des modèles prédictifs de systèmes d'assainissement (Kuss, 2010). Au niveau des eaux naturelles, les sondes spectrophotométriques UV-visible sont par exemple utilisées pour mesurer le carbone organique dans des eaux de rivières (Avagyan et al., 2014), dans des eaux souterraines (Dahlén et al., 2000) ou des eaux saumâtres (Etheridge et al., 2014).

En complément de ces analyses quantitatives, il est possible de récupérer d'autres informations sur la qualité générale des eaux à partir de l'analyse d'une partie ou de l'ensemble du spectre UV-visible. Par exemple, Langergraber et al. (2004b) ont montré qu'il était possible d'utiliser les variations temporelles des spectres UV-visibles pour détecter des situations anormales (par exemple des événements naturels ou anthropiques extrêmes ou des rejets de composés toxiques) dans des cours d'eau. Plus récemment, Dürrenmatt et Gujer (2011) ont proposé une procédure basée sur le partitionnement de données (ou data clustering en anglais) pour classer différentes compositions d'eaux usées. Plus précisément, il semble possible de déduire des spectres

UV-visible, au travers par exemple de calcul de rapport d'absorbances ou de pentes spectrales, des informations qualitatives sur la nature, l'origine et/ou les propriétés physico-chimiques de la matière organique (MO) des eaux usées ou naturelles (Masson, 2016), qui peut être considérée soit comme un polluant, soit comme une phase porteuse majeure de polluants. Avoir des informations sur la qualité de la MO et sur sa variabilité spatiale et temporelle peut permettre une meilleure gestion et optimisation des procédés de traitement des eaux (Baurès et al., 2002) et une meilleure compréhension des processus dans lesquels la MO est impliquée, que ce soit dans les eaux usées brutes et traitées ou dans les eaux naturelles. Actuellement, il n'existe pas de protocoles clairement définis sur de telles méthodes de traitement des spectres UV-visible, et encore moins de réel retour d'expérience permettant de comprendre les avantages et les limites de ces approches. Pour la caractérisation de la MO dissoute (MOD), il est nécessaire de compenser le spectre UV-visible mesuré de l'influence des particules qui vont engendrer des phénomènes de diffusion de la lumière (van den Broeke et al., 2006). Des algorithmes permettant de compenser le signal des particules sont généralement implémentés par les constructeurs des sondes UV-visible dans le système de traitement des spectres. Ils peuvent être plus ou moins adaptés à la nature des particules présentes dans le milieu analysé.

L'objectif de ce rapport est de montrer que la mesure spectrophotométrique UV-visible in situ et en continu peut fournir des informations sur la qualité/nature de la MO présente dans les eaux résiduaires et naturelles. Pour cela, des tests préliminaires ont été menés sur différentes eaux résiduaires afin de mettre en relation les spectres UV-visible (mesurés à l'aide de deux systèmes commercialisés) et des paramètres classiques globaux caractérisant la MO (comme la demande chimique ou biologique en oxygène, le carbone organique total et dissous). Afin d'étudier plus en détail le signal de la fraction particulaire ainsi que les caractéristiques de la fraction dissoute, les analyses ont été menées dans des fractions obtenues après tamisage et filtrations successives (de 2 mm à 0,22 μm). Les objectifs de ce travail sont :

- de comparer les deux systèmes de mesure UV-vis fonctionnant selon les deux principaux principes de mesure, en termes de concentrations mesurées pour les matières en suspension, Demande Chimique en Oxygène (DCO) brute, DCO filtrée, Demande Biochimique en Oxygène (DBO) et nitrates ;
- d'évaluer les performances de compensation des spectres de la fraction particulaire afin de mieux appréhender, par la suite, la nature de la MO dans la fraction dissoute ;
- d'estimer pour chaque échantillon, un ensemble d'indicateurs extraits des spectres UV-visible et de proposer une explication de la variabilité de ces indicateurs en fonction des paramètres globaux mesurés.

L'ensemble de ces résultats permettra d'initier la construction d'une base de données de spectres UV-visible et de paramètres associés permettant la caractérisation de la MO afin de proposer une méthodologie pour caractériser la MO en utilisant les sondes spectrophotométriques UV-visible.

1. MATERIEL ET METHODE

1.1 EXPERIMENTATION MISE EN PLACE

1.1.1 Descriptions des échantillons prélevés

Huit échantillons d'eaux résiduaires brutes et traitées ont été prélevés dans 2 stations de traitement des eaux usées (STEU) de capacité différentes (STEU de la Feyssine et STEU de Dommartin). Afin d'avoir des eaux de charges organiques différentes pour essayer d'observer le plus de variabilité possible dans les spectres UV-visible des échantillons, 3 prélèvements ponctuels d'eaux ont été effectués sur chaque entrée de station à des heures différentes (matin 8h30, fin de matinée vers 11h, et début d'après-midi vers 13h30), ainsi qu'un prélèvement en sortie de STEU (début d'après-midi vers 13h30). Les deux STEU diffèrent non seulement par leur capacité de traitement mais aussi sur la filière eau du traitement.

La STEU de la Feyssine, située à Villeurbanne, possède une capacité de traitement de 300 000 EH et traite les eaux usées d'une partie de la banlieue Est de Lyon. Le traitement des eaux est entièrement biologique (boue activée aération prolongée). La particularité de cette station est le retour en tête de certaines boues en sortie du digesteur primaire, ce qui modifie les caractéristiques de l'eau d'entrée (Figure 1). Les prélèvements ont été effectués pour l'entrée de la station en aval du prétraitement (dénomination des échantillons : FE), et pour la sortie de la station en aval du traitement secondaire (dénomination des échantillons : FS).

La STEU de Dommartin est une petite station d'une capacité de 2000 EH située au nord-est de Lyon. Le traitement est biologique (boue activée aération prolongée). Contrairement à la station de la Feyssine, il n'y a pas de retour en tête (Figure 2). Les prélèvements ont été effectués en aval du prétraitement pour l'entrée de la station (dénomination des échantillons : DE), et en aval de traitement secondaire pour la sortie de la station (dénomination des échantillons : DS).

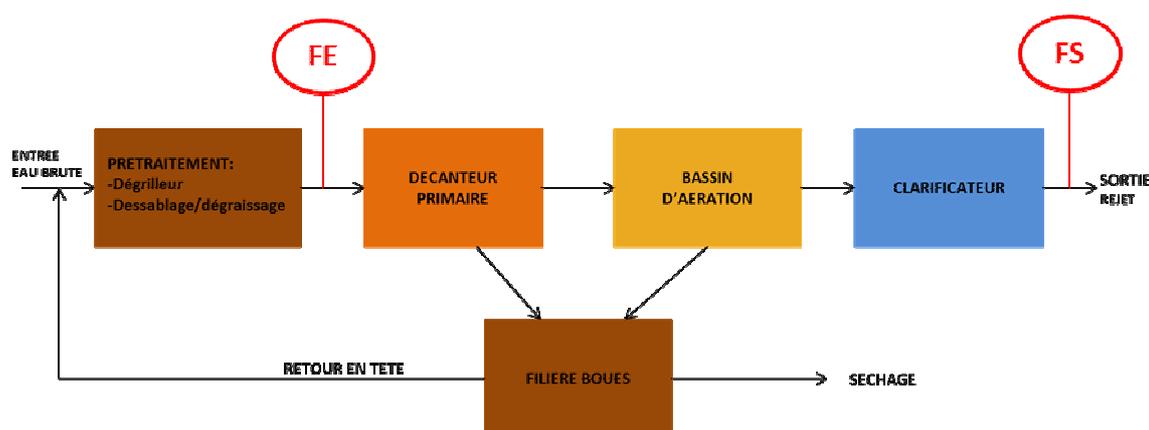


Figure 1 : descriptif de la station d'épuration de la Feyssine et localisation des points de prélèvements (FE et FS).

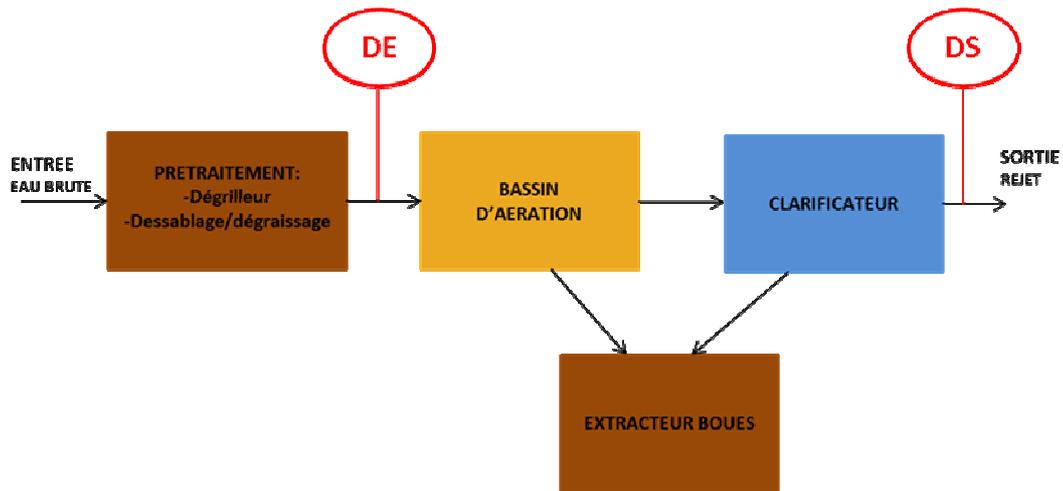


Figure 2 : descriptif de la station d'épuration de Dommartin et localisation des points de prélèvements (DE et DS).

Les échantillons ont été prélevés dans des bidons de 10 L en polypropylène (PP) préalablement nettoyés et rincés avec de l'eau déminéralisée. Ils ont été ramenés dans les 4 heures suivant leur prélèvement au laboratoire où ils ont été stockés à 4°C dans le noir avant traitements et analyses.

1.1.2 Fractionnement des échantillons

Afin d'observer les signatures spectrales des fractions particulières, colloïdales et dissoutes, chaque eau prélevée a été fractionnée en fonction de la taille des particules et/ou colloïdes par tamisages puis filtrations successives. Pour chaque échantillon, 7 fractions ont ainsi été créées : eau brute, <50 µm, <11 µm, <5 µm, <0,7 µm, <0,45 µm et <0,22 µm (Tableau 1). Les fractions < 50 µm et <11 µm ont été obtenues après tamisage sur des tamis en nylon. Les fractions <5 µm, <0,7 µm, <0,45 µm et <0,22 µm ont été obtenues après filtration. Il était initialement prévu de réaliser un fractionnement par filtration à un seuil de coupure de 1 µm. Cette fraction a été finalement remplacée par la fraction <0,7 µm car les filtres prévus présentaient un caractère trop hydrophobe et il n'était pas possible de filtrer suffisamment d'eaux pour réaliser les filtrations suivantes.

Tableau 1 : Différentes fractions obtenues à partir des échantillons d'eaux d'entrée et de sortie de STEU et analyses effectuées sur chacune des fractions. *UV-Vis : UV-Visible ; ** Granulo : Granulométrie ; ***Fluo : Fluorescence.

Type d'eau	Fractions	Type de séparation	Analyses en laboratoire									Sonde Spectrolyser					Système Pastel Uvline				
			MES	MVS	DCO	COT	DBO ₅	NO ₃	UV-Vis*	Granulo**	MES	DCO	COT	NO ₃	UV-Vis*	Fluo***	MES	DCO	COT	DBO ₅	NO ₃
Eaux entrée station	Eau brute	-			x	x	x				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	50µm	Tamis	x	x	x	x					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	11µm	Tamis	x	x	x	x				x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	5µm	Membrane PVDF	x		x	x				x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	0,7µm	Filtre fibre de verre sans liant	x		x	x				x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	0,45µm	Membrane PVDF	x		x	x			x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	0,22µm	Membrane PVDF			x	x				x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Eaux sortie station	Eau brute	-	x		x	x					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	50µm	Tamis	x		x	x					x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	11µm	Tamis	x		x	x				x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	5µm	Membrane PVDF	x		x	x				x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	0,7µm	Filtre fibre de verre sans liant	x		x	x				x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	0,45µm	Membrane PVDF	x		x	x			x	x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
	0,22µm	Membrane PVDF				x				x		x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Finalement, il n'a pas été possible de fractionner convenablement les échantillons d'eaux d'entrée de la station de la Feyssine et de Dommartin prélevés l'après-midi (c.a.d. FE-3 et DE-3), faute de temps. En effet, la principale contrainte lors du fractionnement est l'obtention de volumes d'échantillon suffisant pour continuer le fractionnement et réaliser l'ensemble des analyses sur la fraction produite. De plus, le fractionnement doit être réalisé dans un laps de temps raisonnable qui a été évalué à moins de 4h afin de pouvoir traiter 2 à 3 échantillons dans la même journée. Le

Tableau 2 liste les fractions obtenues à partir des échantillons traités et les codes d'identification associés. En tout, 44 fractions ont été produites et analysées.

Tableau 2 : Liste des fractions obtenues à partir des échantillons prélevés et codes d'identification associés.

échantillon	seuil de coupure	code identification	échantillon	seuil de coupure	code identification
Entrée Feyssine - 8h30	brut	FE1-2000	Entrée Dommartin - 8h30	brut	DE1-2000
	<50 µm	FE1-50		<50 µm	DE1-50
	<11 µm	FE1-11		<11 µm	DE1-11
	<5 µm	FE1-5		<5 µm	DE1-5
	<0,7 µm	FE1-0,7		<0,7 µm	DE1-0,7
	<0,45 µm	FE1-0,45		<0,45 µm	DE1-0,45
	<0,22 µm	FE1-0,22		<0,22 µm	DE1-0,22
Entrée Feyssine - 11h	brut	FE2-2000	Entrée Dommartin - 11h	brut	DE2-2000
	<50 µm	FE2-50		<50 µm	DE2-50
	<11 µm	FE2-11		<11 µm	DE2-11
	<5 µm	FE2-5		<5 µm	DE2-5
	<0,7 µm	FE2-0,7		<0,7 µm	DE2-0,7
	<0,45 µm	FE2-0,45		<0,45 µm	DE2-0,45
	<0,22 µm	FE2-0,22		<0,22 µm	DE2-0,22
Entrée Feyssine - 13h30	brut	FE3-2000	Entrée Dommartin - 13h30	brut	DE3-2000
Sortie Feyssine - 13h30	brut	FS4-2000	Sortie Dommartin - 13h30	brut	DS4-2000
	<50 µm	FS4-50		<50 µm	DS4-50
	<11 µm	FS4-11		<11 µm	DS4-11
	<5 µm	FS4-5		<5 µm	DS4-5
	<0,7 µm	FS4-0,7		<0,7 µm	DS4-0,7
	<0,45 µm	FS4-0,45		<0,45 µm	DS4-0,45
	<0,22 µm	FS4-0,22		<0,22 µm	DS4-0,22

1.1.3 Analyses

Sur chaque fraction obtenue, les spectres UV-visible ont été acquis grâce à la sonde spectro::lyser et au système Pastel Uviline. L'acquisition des spectres par la sonde spectro::lyser a nécessité la mise en place d'un système expérimental permettant une mise en suspension des particules efficace. Le système était composé d'une pompe péristaltique afin de faire circuler en continu l'eau dans une chambre installée autour de la cellule de mesure de la sonde (Figure 3) et dans un bécher dans lequel une sonde multiparamètres (EXO2, YSI) effectuait des analyses en continu (conductivité à 25°C, température, pH, oxygène dissous, turbidité et matière organique colorée par fluorescence). Les analyses par le système Pastel Uviline ont été réalisées en introduisant 1 mL d'échantillon dans la cellule de mesure de spectrophotomètre. Parallèlement à ces analyses, les spectres UV-visible de toutes les fractions, exceptées les fractions brutes et fractions <50 µm, ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre de laboratoire (Cary100, Agilent).

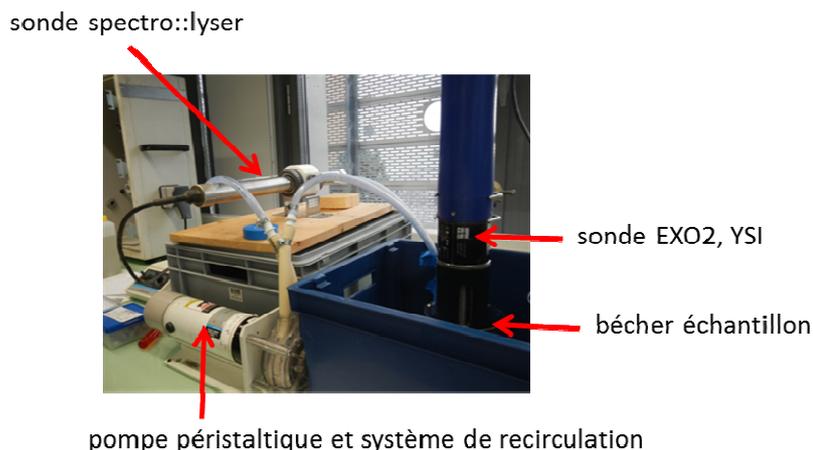


Figure 3 : photo du montage expérimental permettant l'acquisition des spectres UV-visible avec la sonde spectro::lyser dans des échantillons contenant des MES.

Pour caractériser globalement les eaux et la matière organique, plusieurs analyses ont été réalisées au laboratoire sur les différentes fractions obtenues : teneur en matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène à 5 jours (DBO₅) et à 21 jours (DBO₂₁), carbone organique total (COT), nitrates (N-NO₃) et granulométrie (Tableau 1). Ces analyses complémentaires ont été effectuées en laboratoire suivant les normes en vigueur (Tableau 3).

Tableau 3 : méthodes et techniques d'analyses utilisées au laboratoire.

	Unité	Référence	Méthode utilisée	LQ
MES	mg/L	NF EN 872	Filtration	2
MVS	%	Rodier J. (1996)	Calcination à 525 °C	-
DCO	[O ₂] = mg/L	NF T 90-101	Titrimétrie	20
COT	[C] = mg/L	NF EN 1484	Oxydation thermique	0,2
DBO₅	[O ₂] = mg/L	NF EN 1899-1	Par ensemencement avec dilution	3
NO₃	[N] = mg/L	EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique	0,45
UV-Vis	A/cm		Spectrophotomètre	
Granulométrie		ISO 13320:2009	Granulomètre	

1.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES 2 SPECTROPHOTOMETRES UV-VISIBLE DE TERRAIN

Les deux systèmes commercialisés utilisés dans cette étude pour mesurer les spectres UV-visible des échantillons sont la sonde submersible spectro::lyser (s::can) et le système Pastel Uviline (SECOMAM). Les deux systèmes permettent l'acquisition de spectres UV-visible dans la gamme 200-800 nm et le dosage des concentrations en matières en suspension (MES), demande chimique en oxygène (DCO), demande biologique en oxygène (DBO), carbone organique total

(COT), carbone organique dissous (COD) et nitrates. La sonde spectrolyser permet de réaliser des mesures in situ et en continu alors que le système Pastel Uviline est un appareil pouvant être utilisé sur le terrain mais non immergeable : il est nécessaire d'introduire un millilitre d'échantillons dans une cellule en quartz puis d'insérer la cellule dans l'appareil avant de lancer la mesure.

Si les paramètres d'acquisition des spectres sont similaires pour les deux systèmes (gamme de mesure, résolution, vitesse d'acquisition), ils diffèrent principalement par les méthodes de traitement des spectres pour les mesures des paramètres MES, DCO, DBO, COT, COD et nitrates :

- la sonde spectrolyser utilise une méthode chimiométrique basée sur une régression de type PLSR. Cette méthode met en relation une matrice composée des absorbances des spectres mesurés dans un ensemble prédéfini d'échantillon avec la matrice des composés mesurés dans ces mêmes échantillons. Un modèle prédictif est alors construit en se basant sur un ensemble de longueurs d'onde montrant des corrélations significatives avec les composés à mesurer. Différentes calibrations constructeur sont implémentées dans le système et l'utilisateur peut choisir entre des matrices de type « entrée de STEP », « sortie de STEP » ou « eaux naturelles ». Les appareils basés sur ces modèles statistiques sont très performants pour autant que l'étalonnage couvre les gammes de concentrations mesurées dans les échantillons et intègre toutes les variations possibles de la matrice des eaux à analyser (De Bénédictis et Bertrand-Krajewski, 2006). L'utilisateur peut améliorer les mesures en procédant à une calibration dite locale basée sur l'acquisition de spectres dans la matrice à analyser et des paramètres cibles associés (Rieger et al., 2006). Une compensation du spectre par le signal théorique de la turbidité due aux particules est aussi effectuée avant traitement du signal pour mesurer les paramètres dissous (COD, nitrates).
- le système Pastel UViline utilise la méthode de déconvolution : cette approche considère que tout spectre est une combinaison linéaire de spectres de référence. Cette méthode nécessite une base de spectres de référence assez importante (El Khorassani et al., 1999 ; Thomas et Burgess, 2007) structurée par spectres de composés spécifiques (composés isolés) et de spectres correspondant à un ensemble de composés (nitrates, détergents) ou matrice spécifique comme la MO, les colloïdes ou les MES. Une compensation spectrale de la turbidité est aussi réalisée.

1.3 TRAITEMENT PRELIMINAIRES DES SPECTRES UV-VISIBLE

Pour chaque fraction, une dizaine de spectres UV-visibles ont été acquis avec la sonde in situ spectrolyser. Généralement, la variabilité des mesures d'absorption observée pour chaque longueur d'onde est inférieure à 5% comme montré dans l'exemple obtenu à partir des eaux d'entrée de la Feyssine prélevées le matin (échantillon FE1-2000 ; Figure 4). Ceci rend compte de l'efficacité du système de recirculation de l'échantillon et des MES durant les mesures spectrales. Afin de simplifier le traitement des données, le spectre médian de chaque fraction analysée a été retenu afin de s'affranchir d'éventuelles valeurs extrêmes.

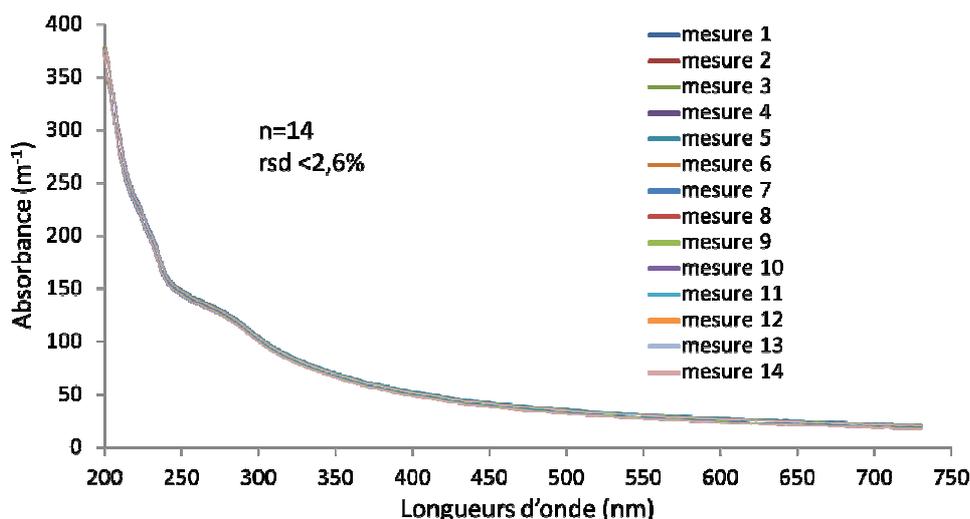


Figure 4 : Spectres UV-visible acquis successivement durant 7 minutes sur l'échantillon brut d'entrée de la Feysine prélevé le matin (FE1-2000).

2. RESULTATS

2.1 PARAMETRES MAJEURS MESURES DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS

2.1.1 Matières en Suspension (MES)

Les concentrations en MES mesurées dans les différentes fractions sont présentées dans la Figure 5. Au total, 44 fractions ont été analysées avec 3 méthodes différentes : la méthode normalisée par le laboratoire, la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline.

L'analyse des MES par la méthode normalisée est réalisée après filtration de l'échantillon sur un filtre ($<0.7 \mu\text{m}$), qui est par la suite séché à 105°C pendant 1h. La concentration en MES est calculée à partir de la masse en MES de l'échantillon filtré et représente donc les MES de l'échantillon supérieures à la porosité du filtre. L'analyse des MES par la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline a été effectuée, dans les différentes fractions, sur l'échantillon après filtration ou tamisage c'est-à-dire sur l'échantillon avec des MES inférieures à la porosité du filtre ou du tamis. De plus, les échantillons ont été tamisés/filtrés en cascade, ce qui veut dire par exemple, que la masse de particules retenue sur le tamis de porosité $11 \mu\text{m}$ correspond à la masse de particules contenue dans la fraction entre $11 \mu\text{m}$ et $50 \mu\text{m}$ qui est le seuil supérieur de séparation. Ainsi, les concentrations en MES mesurées par la méthode normalisée ont été recalculées, pour les fractions de $50 \mu\text{m}$ à $0,45 \mu\text{m}$, afin de les comparer aux résultats de la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline : la concentration en MES pour une fraction donnée (par exemple $<11 \mu\text{m}$) est calculée comme la somme des concentrations obtenues lors des tamisage/filtration inférieure (par exemple somme des concentrations en MES obtenues à partir du tamisage à $5 \mu\text{m}$ et des filtrations sur filtres de porosité $0,7 \mu\text{m}$, $0,45 \mu\text{m}$ et $0,22 \mu\text{m}$). La concentration en MES de la fraction $<0,22 \mu\text{m}$ est considérée comme nulle.

Les concentrations en MES des 8 fractions ($<2000 \mu\text{m}$, $<50 \mu\text{m}$, $<11 \mu\text{m}$, $<5 \mu\text{m}$, $<0,7 \mu\text{m}$, $<0,45 \mu\text{m}$ et $<0,22 \mu\text{m}$) mesurées avec les 3 techniques (méthode normalisée et les 2 systèmes UV-visible) sont comprises entre 410 mg/L et 3.1 mg/L pour les eaux d'entrée, et entre 33 mg/L et $<2 \text{ mg/L}$ pour les eaux de sortie. Une diminution des concentrations en MES est bien observée avec

la diminution du seuil de coupure des différentes fractions. Les concentrations en MES des échantillons d'entrée de la Feysine sont plus élevées le midi et l'après-midi que le matin. Les concentrations en MES des eaux d'entrée de la station de Dommartin sont plus élevées le matin et le midi que l'après-midi.

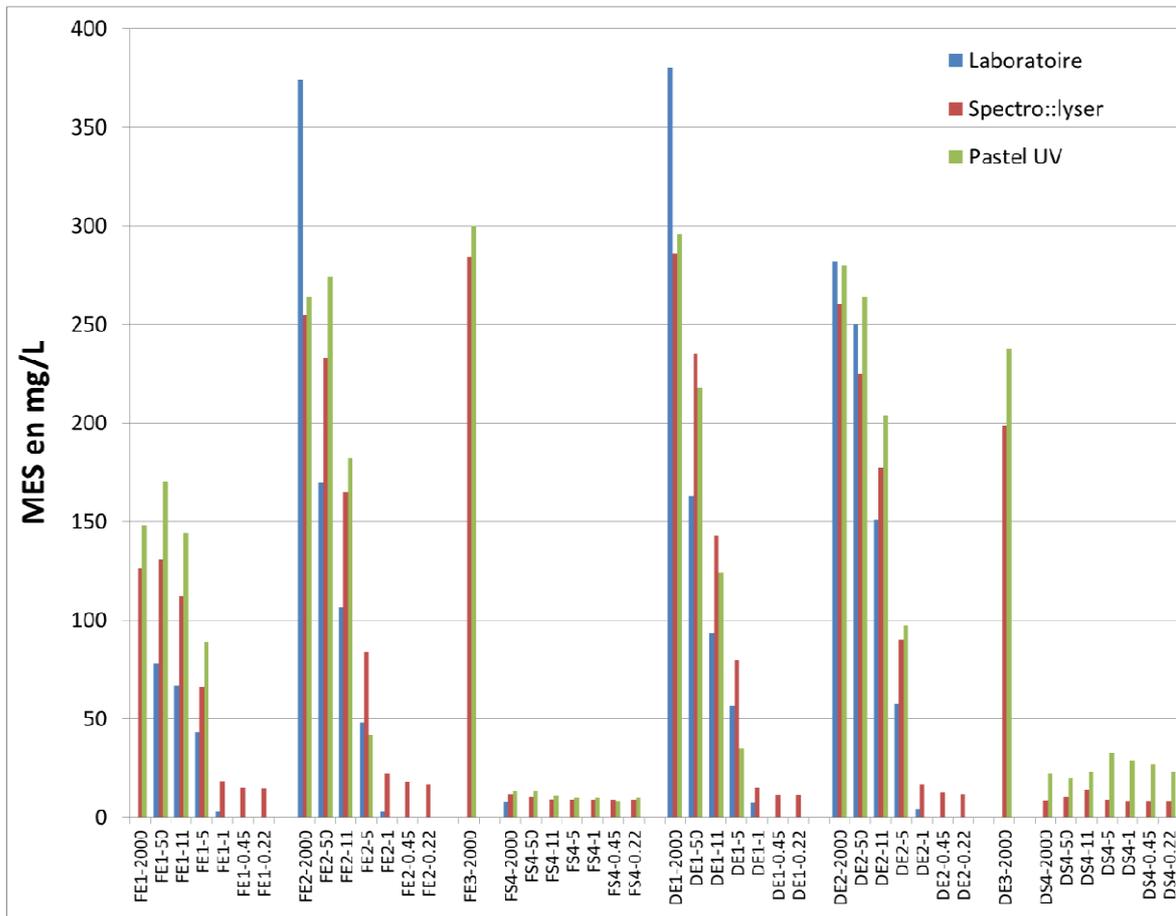


Figure 5 : Concentrations en MES (exprimées en mg/L) mesurées dans les différentes fractions des 8 échantillons.

2.1.2 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Les concentrations en DCO mesurées dans les différentes fractions sont présentées dans la Figure 6. Au total, 44 fractions ont été analysées avec 3 méthodes différentes : la méthode normalisée par le laboratoire, la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline.

Les concentrations en DCO des différentes fractions sont comprises entre 605 mg/L et 71 mg/L pour les eaux d'entrée, et entre 46.7 mg/L et <20 mg/L pour les eaux de sortie. Une diminution des concentrations en DCO dans les eaux d'entrée est observée sur les 3 premières fractions, de 50 µm à 5 µm. Pour les fractions de 0,7 µm à 0.22 µm, les concentrations en DCO sont similaires. Un seuil de coupure net est observé lors du passage de la fraction 5 µm à 0,7 µm. Pour les eaux de sortie, les concentrations en DCO mesurées dans les 7 fractions sont similaires.

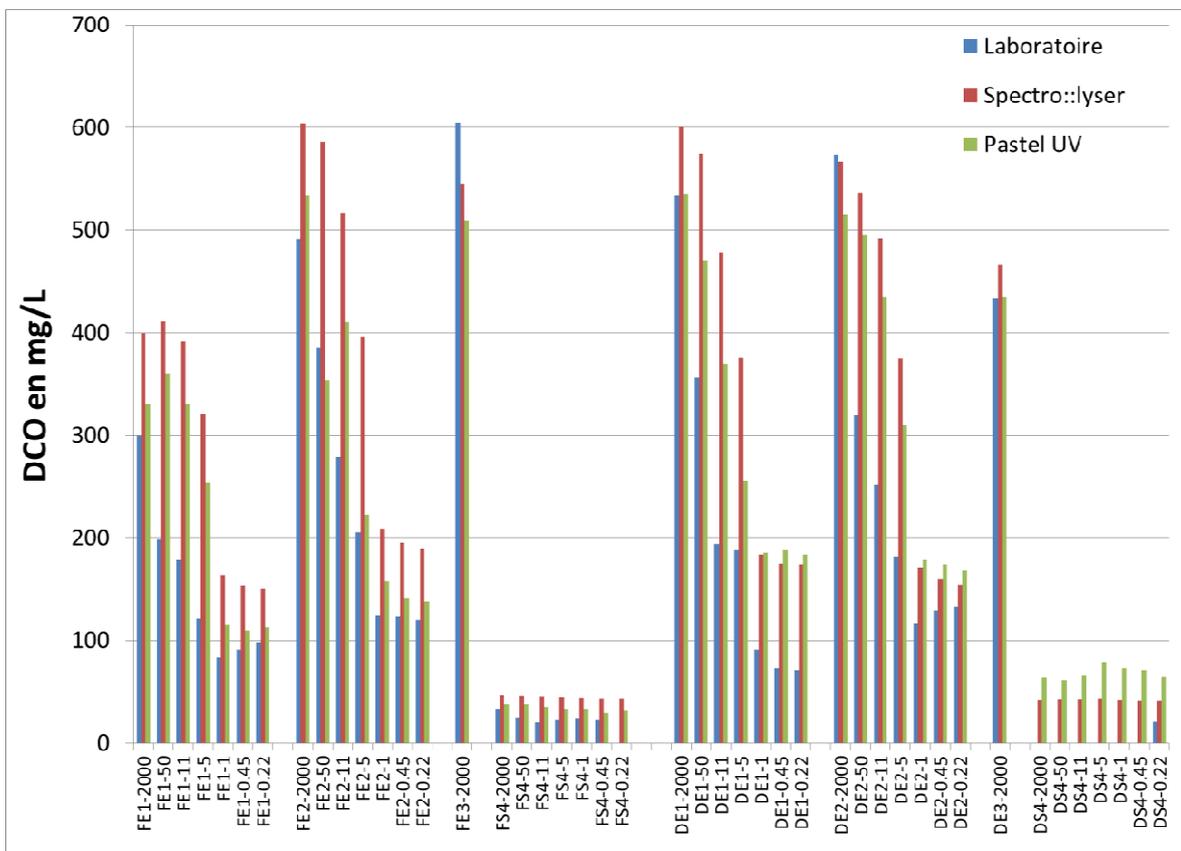


Figure 6 : Concentrations en DCO (exprimées en mg/L) mesurées dans les différentes fractions des 8 échantillons.

2.1.3 Carbone Organique Total (COT)

Les concentrations en COT mesurées dans les différentes fractions sont présentées dans la Figure 7. Au total, 44 fractions ont été analysés avec 3 méthodes différentes : la méthode normalisée par le laboratoire, la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline.

Les concentrations en COT des différentes fractions sont comprises entre 222 mg/L et 88.4 mg/L pour les eaux d'entrée, et entre 25.1 mg/L et 6.25 mg/L pour les eaux de sortie. Comme pour la DCO, une diminution des concentrations en COT dans les eaux d'entrée est observée sur les 3 premières fractions, de 50 μm à 5 μm . Pour les fractions de 0,7 μm à 0,22 μm , les concentrations en COT sont similaires. Un seuil de coupure net est observé lors du passage de la fraction 5 μm à 1 μm . Pour les eaux de sorties, les concentrations en COT mesurées dans les 7 fractions sont similaires.

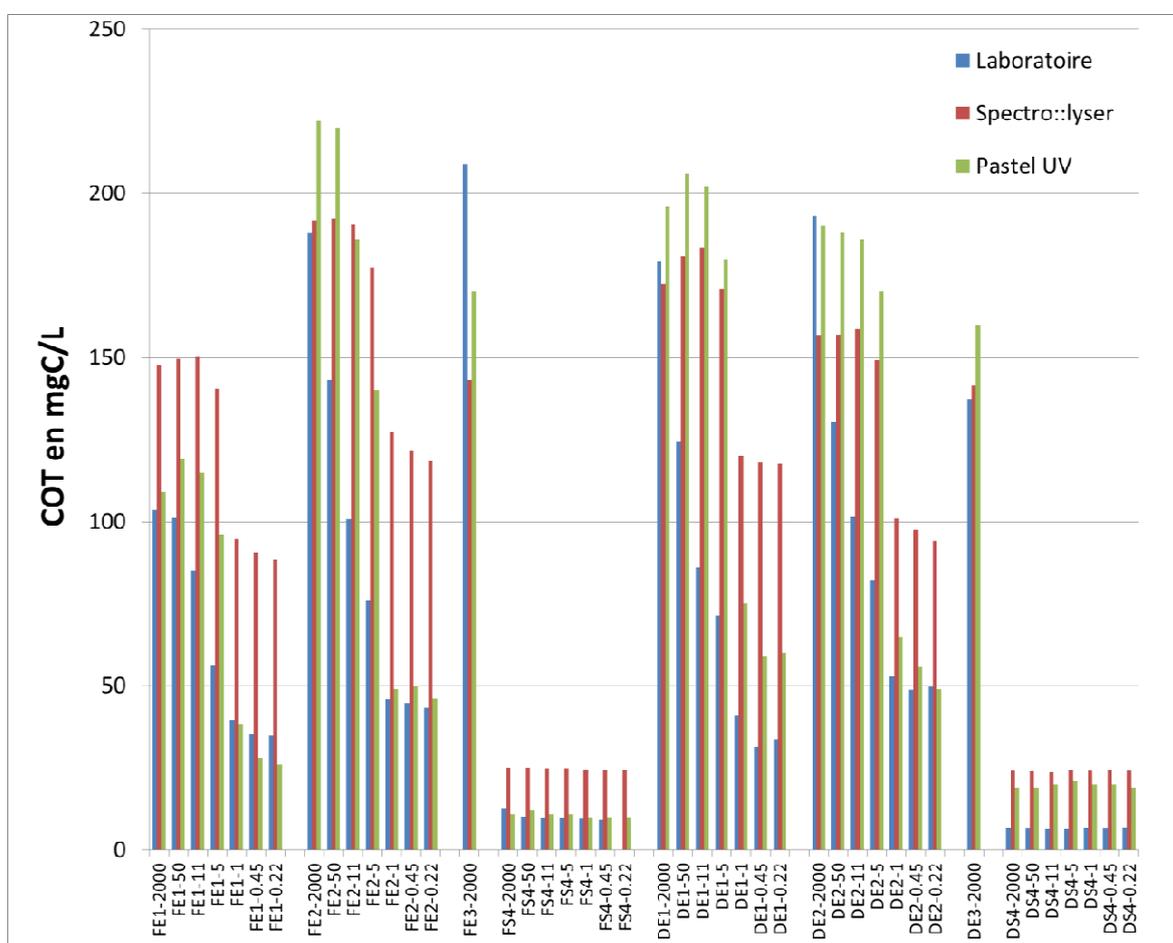


Figure 7 : Concentrations en COT (exprimées en mg de C/L) mesurées dans les différentes fractions des 8 échantillons.

2.1.4 Nitrates (N-NO₃)

Les concentrations en N-NO₃ mesurées dans les différentes fractions sont présentées dans la Figure 8. Pour la méthode de référence au laboratoire, seule la fraction <0,45 µm a été analysée. En effet, les nitrates sont exclusivement présents dans la fraction dissoute. Par extrapolation, nous pouvons étendre la concentration en nitrate mesurée dans cette fraction à toutes les autres fractions. Dans les 44 fractions obtenues, les nitrates ont été analysés avec la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline.

Les concentrations en N-NO₃ sont comprises entre 2.5 mg/L et <0.45 mg/L pour les eaux d'entrée dans les différentes fractions, et entre 3.2 mg/L et 23 mg/L pour les eaux de sortie dans les différentes fractions.

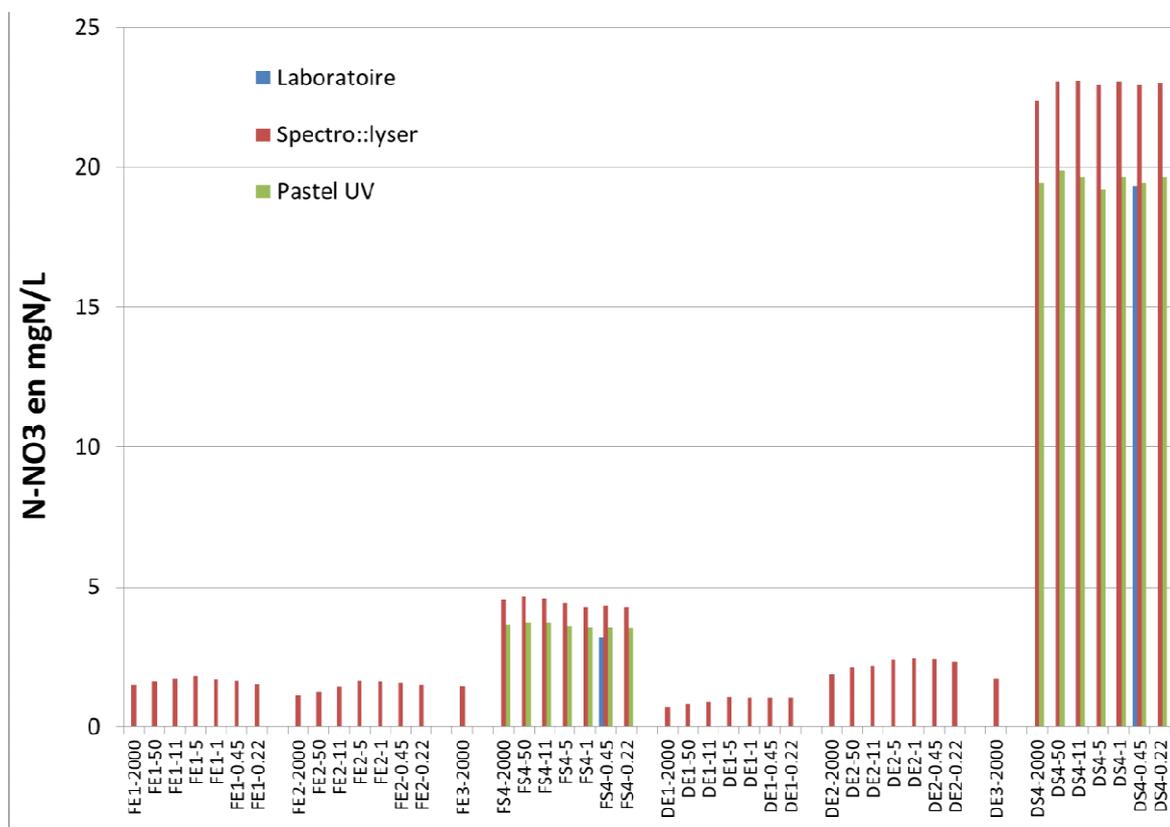


Figure 8 : Concentrations en NO₃ (exprimées en mg de N/L) mesurées dans les différentes fractions des 8 échantillons.

2.1.5 Demande Biochimique en Oxygène (DBO)

La DBO5 a été analysée dans les échantillons bruts des eaux d'entrée de station par la méthode normalisée et sur les 44 fractions avec le système Pastel Uviline. Les résultats sont présentés dans la Figure 9.

Les concentrations en DBO5 des différentes fractions sont comprises entre 383 mgO₂/L et 60 mgO₂/L pour les eaux d'entrée, et entre 21 mgO₂/L et 13 mgO₂/L pour les eaux de sortie. Comme pour la DCO et le COT, une diminution des concentrations en DBO5 dans les eaux d'entrée est observée sur les 3 premières fractions, de 50 µm à 5 µm. Pour les fractions de 0,7 µm à 0,22 µm, les concentrations en DBO5 sont similaires. Un seuil de coupure net est observé lors du passage de la fraction 5 µm à 0,7 µm. Pour les eaux de sortie, les concentrations en DBO5 mesurées dans les 7 fractions sont constantes (13 mgO₂/L pour les eaux de la Feysine et 15-20 mgO₂/L pour les eaux de Dommartin).

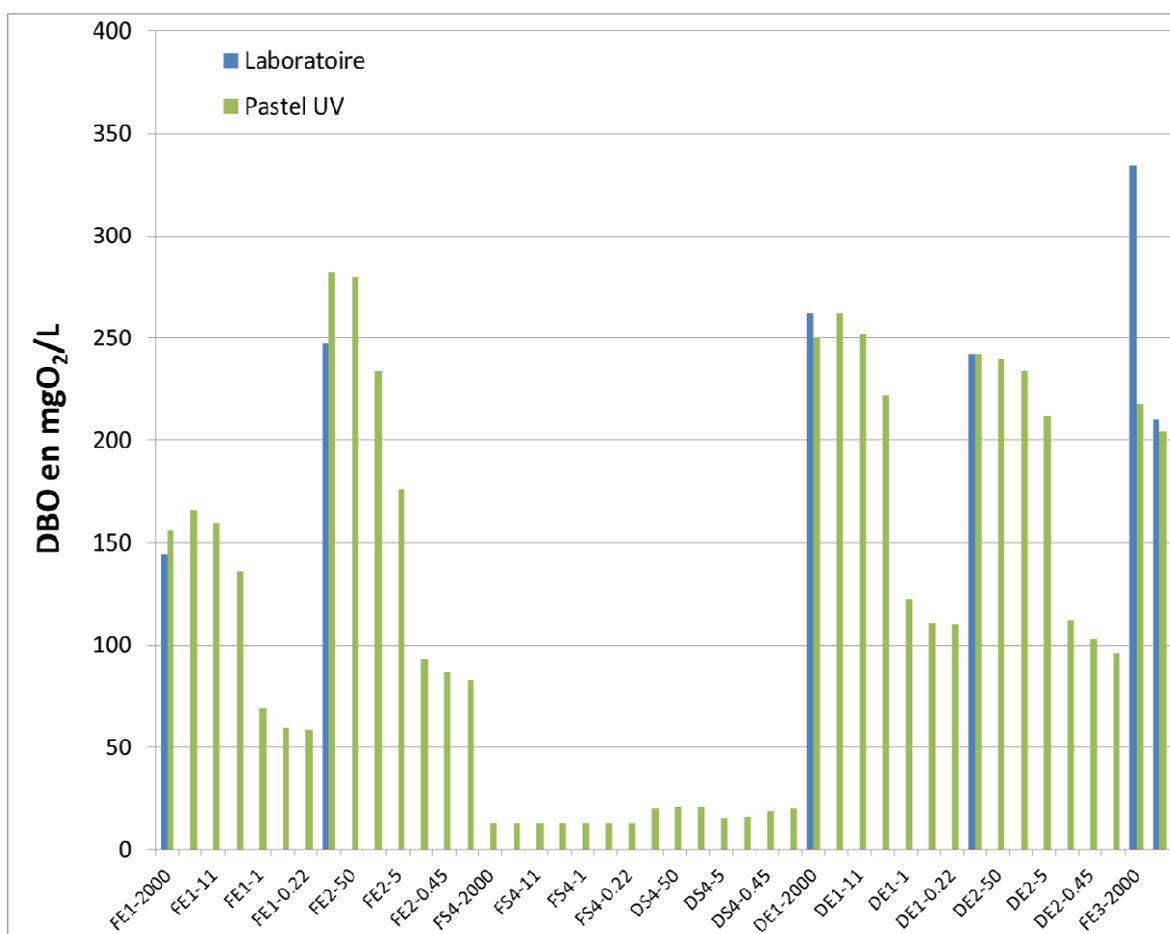


Figure 9 : Concentrations en DBO5 (exprimées en mg O₂/L) mesurées dans les différentes fractions des 8 échantillons. La sonde spectrolyser n'a pas été calibrée pour mesurer la DBO5.

Sur les échantillons bruts des eaux d'entrée, la DBO21 a aussi été analysée afin de mieux caractériser la MO présente dans ces eaux. Les concentrations en DBO21 sont 15% à 34% plus élevées que celles en DBO5 (Tableau 4).

Tableau 4 : Concentrations en DBO5 et DBO21 mesurées dans les échantillons bruts des eaux d'entrée des stations de la Feyssine et de Dommartin.

fraction	DBO5	DBO21
	mgO₂/L	mgO₂/L
FE1-2000	144	192
FE2-2000	247	331
FE3-2000	334	383
DE1-2000	262	320
DE2-2000	242	316
DE3-2000	210	262

2.1.6 Caractéristiques globales des échantillons prélevés

Les concentrations en MES, DCO, COT, DBO et nitrates des échantillons prélevés en entrée et sortie des stations de la Feyssine et de Dommartin peuvent être considérées comme classiques. En effet, pour les eaux d'entrée, les rapports de la concentration en DCO associées aux particules (différence de DCO entre l'échantillon brut et l'échantillon filtré) par la concentration en MES sont compris entre 1,0 et 1,5 ; les ratios DCO/COT sont compris entre 2,6 et 3,2 ; et les ratios DBO/DCO sont compris entre 1,8 et 2,4. Les concentrations en nitrate dans les eaux d'entrée de stations sont inférieures aux limites de quantification (<0,45 mgN/L). Ces dernières augmentent en sortie de station et sont plus importantes dans les eaux de Dommartin (13,3 mgN/L) que de la Feyssine (3,2 mgN/L).

2.2 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES FRACTIONS

2.2.1 Granulométrie

La granulométrie des fractions brutes, <50 µm et <11 µm a été réalisée seulement sur les échantillons d'entrée de station. En effet, les eaux de sortie ne sont pas assez concentrées en particules pour que l'analyse par diffraction laser soit fiable (obscurisation proche de 0).

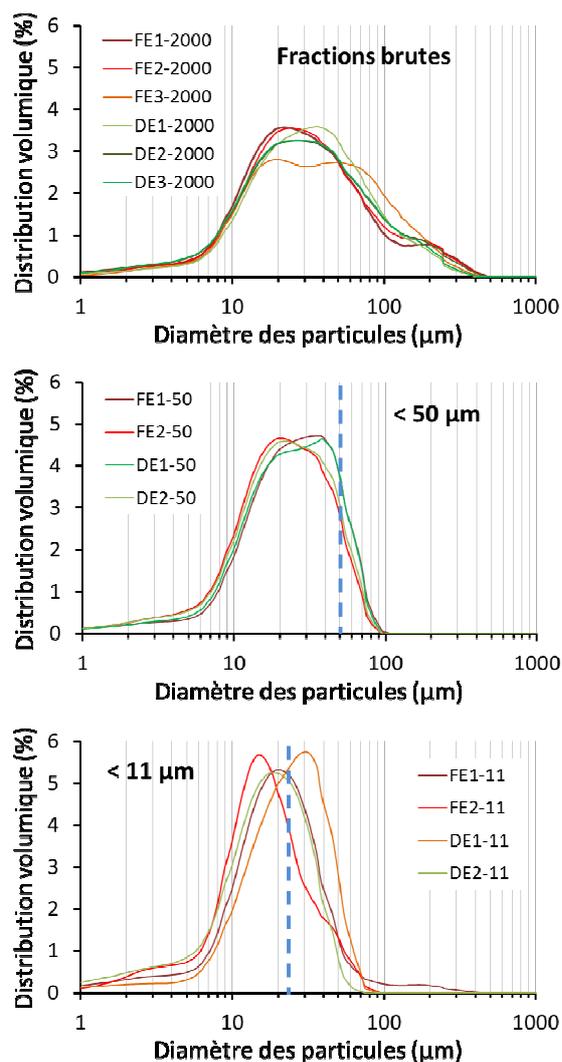


Figure 10 : Distributions granulométriques (en % du volume total) mesurées par diffraction laser des fractions brutes, <50 μm et <11 μm des eaux d'entrée de station.

Les distributions granulométriques sont relativement proches pour tous les échantillons bruts avec des modes principaux observés vers 20 μm , 40-60 μm et 200 μm (Figure 10). L'échantillon de la Feyssine prélevé l'après-midi (FE-3) est légèrement différent des autres échantillons dans le sens où le mode à 50-60 μm est plus important que celui à 20 μm . Les distributions granulométriques des fractions <50 μm des échantillons des stations de la Feyssine et de Dommartin sont assez similaires avec la présence des deux modes à 20 μm et 40 μm . Enfin, les distributions granulométriques des fractions <11 μm semblent être faussées par ce seuil de coupure très fin et en limite basse de la gamme de mesure du granulomètre. En effet, une grande partie des distributions observées (presque la moitié) se situe au-dessus de 11 μm .

2.2.2 Spectres UV-visible

Les spectres UV-visible de toutes les fractions ont été acquis avec la sonde spectro::lyser. La Figure 11 montre les spectres médians obtenus pour les différentes fractions de chaque échantillon. Les spectres des eaux d'entrée sont caractéristiques d'échantillons d'eaux résiduelles (Thomas et Burgess, 2007) avec un maximum pour les longueurs d'ondes faibles puis une décroissance jusqu'à

730 nm. Deux épaulements sont visibles vers 225 nm et vers 250-300 nm. Le premier épaulement est caractéristique des composés tensio-actifs, le deuxième, plus large, est caractéristique des composés organiques non saturés. Pour toutes les eaux d'entrée de stations, l'absorbance diminue avec la filtration. Cependant, certaines fractions possèdent des spectres similaires. Pour l'échantillon FE-1, 3 groupes de spectres sont visibles :

- fractions <2000 μm , <50 μm et <11 μm ;
- fraction <5 μm ;
- fractions <0,7 μm , <0,45 μm et < 0,22 μm .

Pour les trois autres eaux d'entrée de station (FE-2, DE-1 et DE-2), les mêmes groupes sont observés avec la différence que le spectre de la fraction <11 μm n'est pas similaire à ceux des fractions plus grossières. Ces résultats suggèrent que d'importantes différences de composition s'opèrent entre 11 et 0,7 μm .

Les spectres des eaux de sortie des deux stations ont une allure caractéristique d'eaux usées urbaines traitées (Thomas et Burgess, 2007). Pour chacune des deux stations, les spectres sont identiques quelque soient les fractions. Ceci suggère que la majorité des composés absorbant dans le spectre UV-visible sont de tailles inférieures à 0,22 μm .

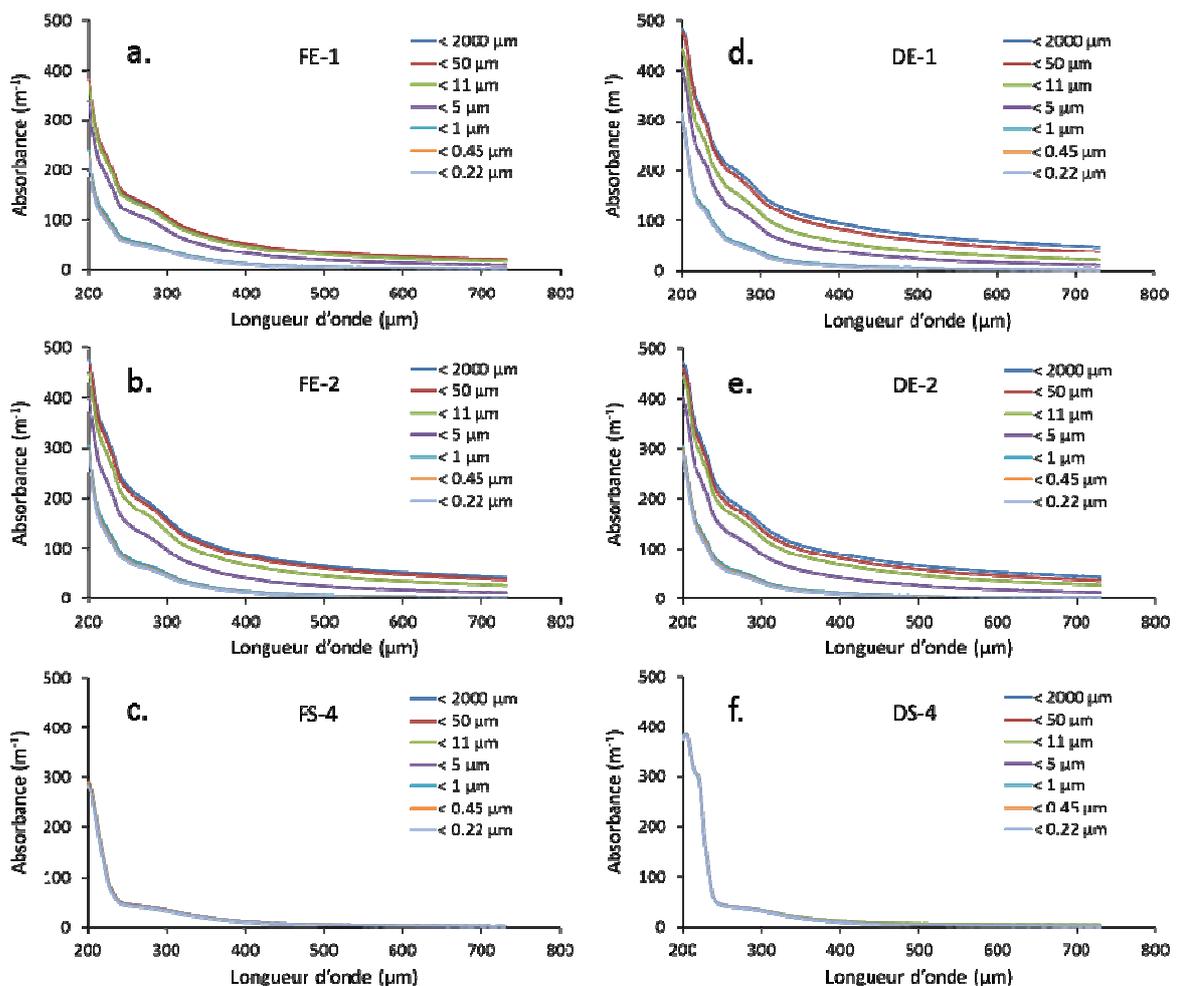


Figure 11 : Spectres UV-visibles obtenus avec la sonde spectro:lyser pour les différentes fractions des échantillons d'entrée et de sortie des stations de la Feysine et de Dommartin.

3. EVALUATION DES PERFORMANCES DES SPECTROPHOTOMETRES POUR MESURER LES PARAMETRES MAJEURS

Chacun des spectrophotomètres de terrain, sondes spectro:lyser ou système Pastel Uviline, exploite le spectre mesuré pour modéliser les concentrations en MES, N-NO₃, DCO, COT et DBO (uniquement le système Pastel Uviline). Les calibrations constructeurs choisies pour la sonde spectro:lyser étaient adaptées au type d'eau analysé : étalonnage « INFLUENTV160 » pour les eaux d'entrée de stations et calibration « EFFLUENTV150 » pour les eaux de sortie de stations. Pour le système Pastel Uviline, l'étalonnage choisi était « ENTR » pour les eaux d'entrée de stations d'épuration (modèle adapté pour les eaux d'entrée après dégrillage, désablage et déshuilage mais avant décanteur) et « Sbio » pour les eaux de sortie de stations ayant un traitement biologique .

Les concentrations en MES, DCO, COT, N-NO₃ et DBO₅ mesurées par les spectrophotomètres sont comparées aux concentrations mesurées avec les appareils de laboratoire et des protocoles normalisés (Tableau 3 ; Figure 12).

Les concentrations en MES, DCO et COT mesurées avec les deux spectrophotomètres de terrain sont généralement supérieures aux concentrations mesurées en laboratoire avec des méthodes normalisées (Figure 12). Pour ces 3 paramètres, les relations entre les concentrations mesurées avec les 2 systèmes de terrain et celles mesurées en laboratoire comportent deux parties :

- pour les concentrations les plus faibles (c.a.d. 0-170 mg/L pour MES ; 0-350 mg/L pour DCO ; 0-100 mg/L pour COT), des relations linéaires sont observées (coefficients de régressions linéaires supérieurs à 0.80 ; Figure 12). Cependant, les pentes de ces régressions ne sont pas égales ou proches de 1 (généralement comprises entre 1,42 et 2.26).

- pour les plus fortes concentrations, une saturation est observée (les concentrations mesurées avec les sondes n'augmentent plus malgré l'augmentation des concentrations mesurées en laboratoire) ce qui se traduit par un palier en particulier pour MES et COT (Figure 12).

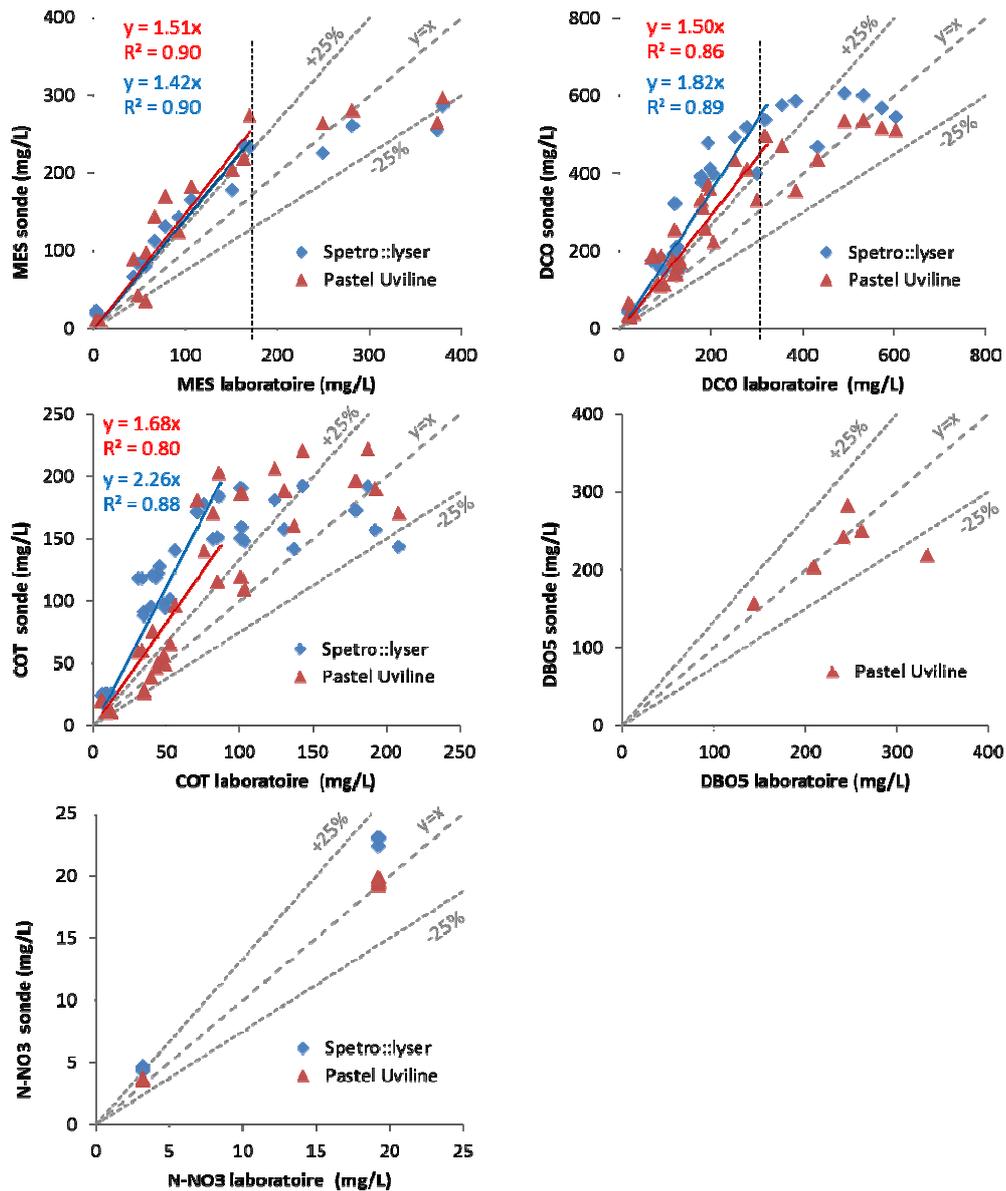


Figure 12 : Comparaison des concentrations en MES, DCO, COT, N-NO3 et DBO5 mesurées par les spectrophotomètres par rapport aux analyses réalisées avec des appareils et techniques de laboratoire. La ligne centrale en pointillés représente la droite d'équation $y=x$, les deux autres lignes en pointillés représentent les droites d'équation $y=0,75x$ et $y=1,25x$ (entre ces lignes, les différences entre les concentrations mesurées par les sondes et celles mesurées par les méthodes normalisées en laboratoire sont comprises entre -25% et +25%).

Ces résultats (pentes de régressions linéaires différentes de 1 pour les faibles concentrations et saturation pour les fortes concentrations) suggèrent que les calibrations constructeurs utilisées par les deux systèmes de terrain ne sont pas adéquates pour rendre compte des concentrations en MES, DCO et COT dans les eaux résiduaires des deux stations prélevées. Comme il est très souvent préconisé (Rieger et al., 2006), une calibration locale doit être mise en place pour améliorer les concentrations modélisées par ces systèmes de terrain. Un exemple de concentrations en DCO mesurées par la sonde spectro::lyser et corrigées par un étalonnage local est montré sur la Figure 13. Cet étalonnage local consiste à trouver une relation entre les mesures de laboratoire et les

mesures de la sonde sur une partie des échantillons (FE-1 et DE-1). Une relation de type exponentielle a été testée :

$$y = 40,7 * \exp(0.0042x)$$

Cette relation a ensuite été appliquée au reste des échantillons d'eaux d'entrée de stations (FE-2, FE-3, DE-2 et DE-3). Cet étalonnage local, bien que grossier car basé sur un nombre limité d'échantillons, améliore tout de même la qualité des données (Figure 13). Pour la DCO, les écarts absolus entre les valeurs de référence obtenues en laboratoire (avec méthode normalisée) et les concentrations modélisées par les systèmes de terrain passent en moyenne de 57% sans étalonnage local à 32% avec étalonnage local. Il est bien entendu possible d'améliorer cet étalonnage local en se basant sur un plus grand nombre d'échantillons pour construire la relation, en différenciant les eaux de sortie des eaux d'entrée de station (eaux ayant des qualités physico-chimiques très différentes), et en évaluant plus précisément la concordance entre les concentration mesurées en laboratoire et les concentrations modélisées par la sonde (par exemple en calculant l'indicateur RMSEP, pour « Root Mean-Square Error of Prediction » ; Torres et Bertrand-Krajewski, 2008) pour choisir l'équation d'étalonnage local la plus performante.

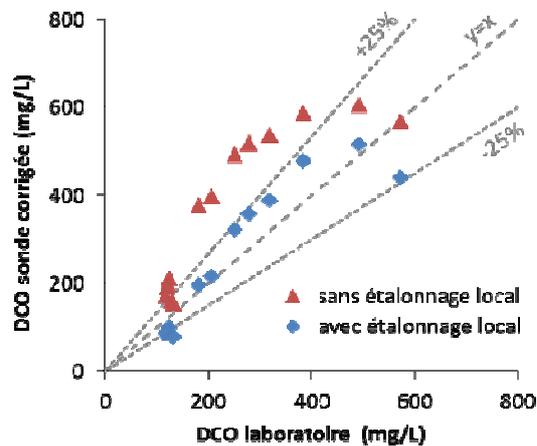


Figure 13 : Comparaison des concentrations en DCO mesurée en laboratoire avec une méthode normalisée avec les concentrations en DCO mesurées par la sonde spectro::lyser sans et avec étalonnage local.

En absence de calibration locale, il existe une relation linéaire entre les concentrations en MES, DCO, et à moindre mesure en COT, modélisées par la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline (Figure 14). Ceci suggère que, malgré les différences de traitement des spectres UV-visible pour modéliser les concentrations en MES, DCO et COT (régression PLSR ou méthode par déconvolution), les deux systèmes donnent sensiblement le même résultat.

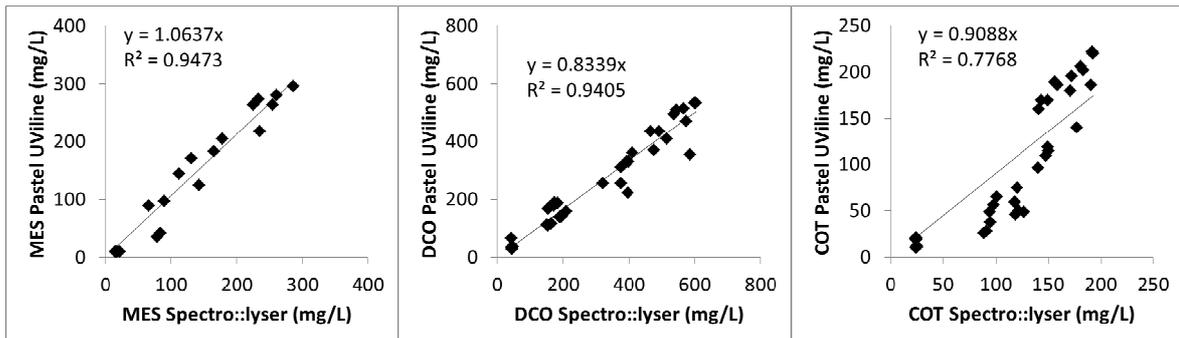


Figure 14 : Relations entre les concentrations mesurées par la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline pour MES, DCO et COT.

La concentration en nitrate étant constante pour toutes les fractions d'un échantillon donné (les ions nitrates sont exclusivement présent dans le dissous), et les concentrations en nitrates étant inférieures aux limites de quantification dans les eaux d'entrée de stations (<0,45 mgN/L avec la méthode normalisée par chromatographie ionique), la comparaison des concentrations en N-NO₃ entre les mesures de laboratoire et les mesures des deux systèmes de terrain sont très limitées (Figure 12). Cependant, les deux systèmes donnent des valeurs proches des valeurs de référence avec un écart un peu plus important pour la sonde spectro::lyser (18 à 39%) que pour le système Pastel Uviline (1 à 13%).

La DBO₅ a seulement été évaluée avec le système Pastel Uviline (Figure 12). Les concentrations mesurées avec ce système sont en accord avec les concentrations obtenues en laboratoire avec une méthode normalisée, avec un écart variant de -35% à +14% sur les 6 eaux d'entrée de station analysées.

4. SIGNATURE DES FRACTIONS COLLOÏDALES ET PARTICULAIRES

4.1 ALLURES DES SPECTRES

La majorité des systèmes spectrophotomètres portables et in situ pour la mesure des paramètres globaux (dont MES, DCO, COT) utilisant les méthodes de régression type PLSR ou les méthodes de déconvolution compensent le spectre brut mesuré de la turbidité afin de modéliser le spectre de l'échantillon sans particules. Cette compensation se base sur l'analyse d'absorbance à des longueurs d'onde spécifiques (principalement dans la partie visible du spectre : 500-700 nm). Pour les plus grosses particules qui peuvent décanter (principalement particules minérales), le spectre UV-visible est généralement plat sur l'ensemble du domaine spectral car essentiellement lié aux phénomènes de diffusion de la lumière. Plus les particules sont petites, et plus la valeur d'absorbance est élevée (Thomas et Burgess, 2007).

En se basant sur l'allure des spectres des différentes fractions qui faisaient apparaître 3 groupes de spectres (Figure 11), les signatures spectrales des fractions 11-2000 μm , 0,7-11 μm et <0,7 μm ont été calculées respectivement comme les différences d'absorbance entre les spectres de la fraction brute et de la fraction <11 μm , les différences d'absorbance des fractions <11 μm et 0,7 μm , et comme l'absorbance de la fraction <0,7 μm (Figure 15). Pour la fraction 11-2000 μm , les spectres des 4 eaux d'entrée de station sont relativement plats mais présentent des niveaux

d'absorbance différents. Ainsi, les spectres des eaux d'entrée prélevées en fin de matinée (FE2 et DE2) sont similaires et possèdent une absorbance supérieure à l'eau d'entrée de la station de la Feyssine prélevée le matin (FE1) mais inférieure à l'eau d'entrée de la station de Dommartin prélevée le matin (DE1). Ces différences pourraient être attribuées à une différence de concentration en MES. Pour la fraction 11-2000 μm , les concentrations en MES sont en effet plus élevées dans l'échantillon DE1 (256 mg/L) que dans les échantillons DE2 (200 mg/L) et FE2 (171 mg/L) et l'échantillon FE1 possède des concentrations bien plus faibles avec seulement 42 mg/L.

Cependant, les spectres de la fraction 11-2000 μm des échantillons DE2 et FE2 sont similaires malgré une concentration en MES plus élevée pour DE2 que FE2 : la taille des particules peut aussi apporter des précisions supplémentaires. En effet, l'analyse granulométrique des échantillons bruts montre que la distribution de taille des particules de l'échantillon DE2 est légèrement plus grossière que celle de l'échantillon FE2 (Figure 10). Ceci suggère que l'absorbance due aux phénomènes de diffusion de la lumière devrait être plus faible pour DE2 (plus grosses particules) que FE2 (plus petites particules). Ainsi, les deux paramètres concentration en MES et taille des particules jouent un rôle opposé dans l'absorbance des échantillons FE2 et DE2 ce qui peut expliquer finalement la similitude du niveau d'absorbance de la fraction 11-2000 μm de ces deux échantillons.

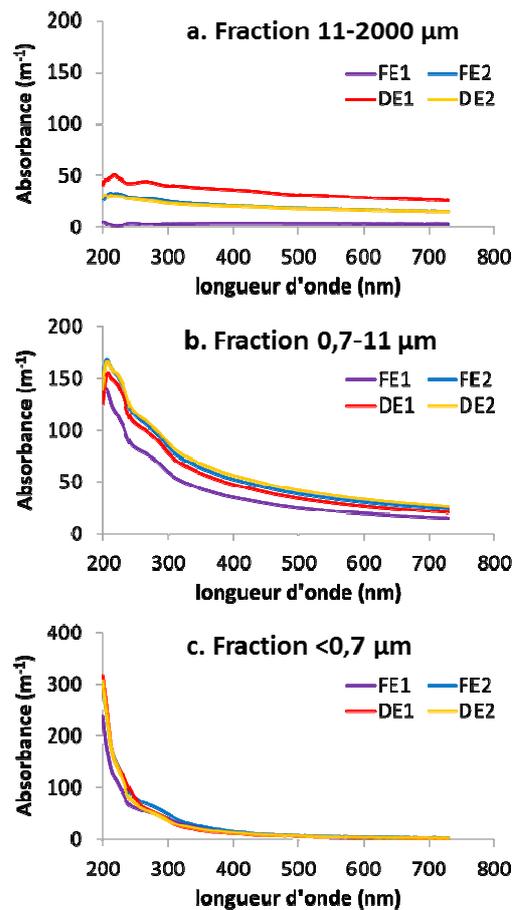


Figure 15 : Spectres UV-visible des échantillons d'entrées de STEP dans 3 fractions (11-2000 μm , 1-11 μm et $<1 \mu\text{m}$) obtenues par différences d'absorbance.

Le spectre de la fraction 11-2000 μm de l'échantillon DE1 est aussi légèrement différent des autres car un léger pic est observé vers 225 nm ce qui n'est pas le cas pour les autres échantillons (Figure 15a). Un pic d'absorption à 225 nm est typique de la présence de tensio-actifs qui ont du s'adsorber sur les particules de diamètre $>11 \mu\text{m}$. Cet épaulement est beaucoup plus visible pour les 4 échantillons dans les fractions 0,7-11 μm (Figure 15b) et $<0,7 \mu\text{m}$ (Figure 15c) ce qui suggère que les tensio-actifs sont présents dans la fraction dissoute $<0,7 \mu\text{m}$ et ont plus d'affinité pour ces gros colloïdes ou petites particules entre 0,7 et 11 μm que pour les plus grosses particules $>11 \mu\text{m}$. De plus, un second épaulement est observable autour de 250-300 nm sur les spectres des fractions 0,7-11 μm et $<0,7 \mu\text{m}$ (Figure 15b et c). Cet épaulement est typique de molécules organiques insaturées qui contiennent des doubles liaisons C=C ou des cycles aromatiques. Ces molécules ont donc une affinité particulière pour les colloïdes/particules de la fraction 0,7-11 μm et sont aussi présentes dans la fraction dissoute $<0,7 \mu\text{m}$.

Cet épaulement typique vers 250-350 nm est aussi retrouvé dans la fraction $<0,7 \mu\text{m}$ (Figure 15c) ce qui indique la présence de nombreuses molécules organiques insaturées dans cette fraction (par exemple acides humiques, composés de types aldéhydes et cétones, certaines amines...). L'épaulement typique des tensio-actifs est moins marqué que dans la fraction 0,7-11 μm ce qui peut indiquer que les tensio-actifs sont principalement adsorbés sur les colloïdes/particules de la fraction 0,7-11 μm . Mais l'absorbance très élevée en début de spectre vers 200 nm, et qui est principalement dû à la présence des ions nitrates (maximum d'absorbance à 206 nm) et à moindre mesure des nitrites (maximum d'absorbance à 213 nm), peut aussi masquer la présence des tensio-actifs.

4.2 COMPENSATION SPECTRALE DE LA TURBIDITE

La sonde spectro::lyser effectue une compensation de la turbidité en se basant sur les absorbances d'un ensemble de longueur d'onde mesurées principalement dans le visible. Les spectres compensés pourraient être utilisés afin de modéliser le spectre UV-visible de la fraction dissoute. Ceci permettrait d'accéder à l'information spectrale spécifique des composés dissous, et en particulier de la matière organique dissoute, avec une simple mesure de la fraction brute. Ceci serait très intéressant car les sondes spectrophotométriques de terrain, et en particulier les systèmes immergeables permettant des mesures in situ et en continu, ne permettent pas de réaliser une mesure dans un échantillon filtré sans système automatisé de préparation/filtration d'échantillon.

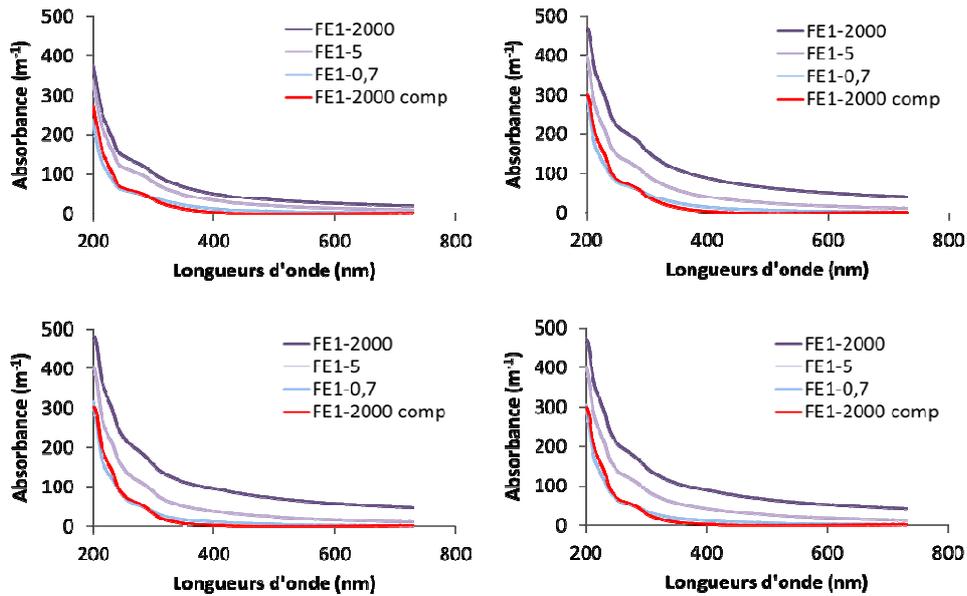


Figure 16 : Spectres UV-visible compensés de la turbidité par la sonde spectro::lyser comparés aux spectres non compensés mesurés dans les fraction <2000 μm, <5 μm et <1 μm.

La comparaison avec les spectres mesurés dans les autres fractions montre bien que les spectres compensés de la turbidité sont d'allure similaire aux spectres mesurés dans les fractions <0,7 μm (Figure 16) : ils reproduisent bien les niveaux d'absorbance ainsi que l'épaule observé entre 250 et 300 nm caractéristique des matières organique insaturées. Cependant, une différence notable est tout de même observée au niveau des longueurs d'onde proche de 225 nm et caractéristiques des composés de type tensio-acifs : les spectres compensés font apparaître un épaulement alors qu'il est très faible pour les spectres des fractions dissoutes <0,7 μm. Ceci est sans doute dû à la modélisation de la fraction particulaire qui reste très générale et qui n'est finalement pas adaptée à une modélisation fine des fractions dissoutes mais plutôt à une correction grossière pour mieux modéliser les paramètres dissous à mesurer comme COD ou nitrates. En effet, les spectres issus de la différence entre spectres bruts et spectres compensés présentent tous l'allure de fonctions polynomiales d'ordre 3 (Figure 17). La compensation spectrale de l'échantillon FE1 est différente des autres, sans doute du fait des plus faibles valeurs d'absorbance mesurées dans la partie visible. Ces spectres modélisés ne font pas apparaître les détails observés sur les spectres de la fraction 11-2000 μm comme par exemple le petit épaulement vers 225 nm de l'échantillon DE1.

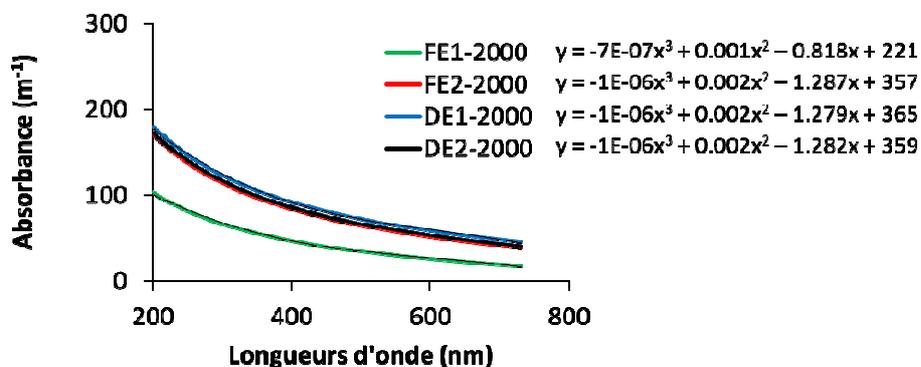


Figure 17 : Compensation appliquée aux spectres bruts par la sonde spectro::lyser calculée comme la différence entre les spectre de la fraction <2000 μlm avant et après compensation de la turbidité.

5. MISE EN EVIDENCE DE LA VARIATION DE NATURE DE LA MATIERE ORGANIQUE AU TRAVERS DE L'ANALYSE DES SPECTRES UV-VISIBLE

5.1 ANALYSE GLOBALE DES SPECTRES

Afin de comparer globalement l'allure des spectres et pouvoir regrouper les différentes fractions en fonction de la forme générale des spectres, une analyse par composante principale (ACP) a été réalisée en prenant comme variables les absorbances aux différentes longueurs d'onde. Afin de s'affranchir des différents niveaux de charges organiques, les spectres ont été normalisés afin d'avoir une aire sous la courbe équivalente pour toutes les fractions produites à partir des différents échantillons. De plus, pour simplifier cette analyse, les fractions $<0.45 \mu\text{m}$ et $<0.22 \mu\text{m}$ n'ont pas été incluses car elles sont similaires à la fraction $<0,7 \mu\text{m}$ pour tous les échantillons (Figure 11). Les résultats de l'ACP indiquent que près de 97% de la variabilité des spectres est expliquée par une composante. La carte factorielle des individus (c.a.d. des différentes fractions) suivant les deux composantes les plus importantes (CP1 et CP2) fait apparaître des groupes d'échantillons bien distincts (Figure 18). Les 5 fractions des deux échantillons de sortie de station (FS4 et DS4) sont regroupées comme nous pouvions le prévoir car les spectres pour chacun des deux échantillons sont similaires quelles que soient les fractions. Si ces deux échantillons (FS4 et DS4) ne sont pas différenciés suivant la CP1 (valeurs les plus élevées sur l'axe des abscisses), ils sont très différenciés suivant la CP2. Les spectres des fractions $<0,7 \mu\text{m}$ sont très proches des spectres de l'échantillon de sortie de la station de la Feyssine. Les autres fractions sont disposées le long de l'axe de la CP1 en suivant cet ordre : les fractions les plus grosses ($<2000 \mu\text{m}$ et $<50 \mu\text{m}$) se situent à gauche de la carte factorielle (valeurs de CP1 les plus faibles) et les fractions les plus petites ($<5 \mu\text{m}$) se situent à droite de la carte factorielle, proches des fractions $<0,7 \mu\text{m}$). Il existe toutefois quelques exceptions : i) les fractions $<2000 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ et $11 \mu\text{m}$ de l'échantillon FE1 sont regroupés et sont proches des fractions $<5 \mu\text{m}$ des autres échantillons, et ii) la fraction $<2000 \mu\text{m}$ de l'échantillon DE3 se situe entre la fraction $<2000 \mu\text{m}$ de l'échantillon FE1 et celles des autres échantillons.

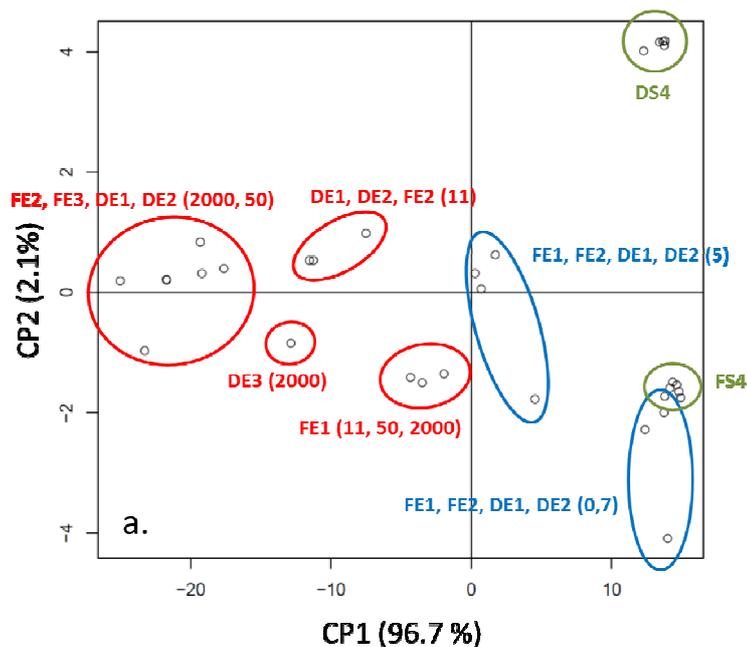


Figure 18 : Carte factorielle des individus (pour les fractions $<0,7 \mu\text{m}$, $<5 \mu\text{m}$, $<11 \mu\text{m}$, $<50 \mu\text{m}$ et $<2000 \mu\text{m}$) pour les deux composantes principales les plus importantes. Les individus sont regroupés en fonction de leur position dans la carte factorielle ; pour chaque groupe, le nom des échantillons est indiqué et les fractions sont identifiées entre parenthèses. Les cercles verts rassemblent toutes les fractions d'un même échantillon, les cercles bleus regroupent les fractions les plus petites ($<5 \mu\text{m}$ et $<0,7 \mu\text{m}$) et les cercles rouges rassemblent les fractions les plus grosses ($<2000 \mu\text{m}$, $<50 \mu\text{m}$ et $<11 \mu\text{m}$).

L'étude de cette carte factorielle montre que la grande variabilité des spectres étudiés est principalement due au seuil de séparation des fractions, c.a.d. à la taille des particules et des colloïdes. Les fractions sont classées par ordre de taille suivant la CP1. Ceci indique que la fraction particulière de l'échantillon FE1, et à moindre mesure celle l'échantillon DE3, est moins importante que les autres échantillons. En effet, ces deux échantillons représentent pour chacune des 2 stations, les échantillons avec les charges en MES et DCO les plus faibles (Figure 5 ; Figure 6). Les fractions $<0,7 \mu\text{m}$ des 4 échantillons sont proches de l'ensemble des fractions de l'échantillon de sortie de la station de la Feyssine. Ceci suggère que les spectres de la fraction dissoute des eaux d'entrée de station sont similaires à ceux de d'échantillon de sortie. Pour ces fractions, seules les concentrations en MES sont comparables car toutes inférieures à 8 mg/L alors que les concentrations en DCO sont 4 à 6 fois plus élevées dans les fractions $<0,7 \mu\text{m}$ des eaux d'entrée de stations (83-125 mg/L) que dans les eaux de sortie de la Feyssine (24 mg/L). Ceci suggère que la différenciation réalisée suivant la CP1 est principalement due à la teneur en MES.

Les deux eaux de sortie (FS4 et DS4) ne sont pas différenciées par la CP1 car ces échantillons contiennent très peu ou pas de MES. Par contre, les deux échantillons sont très bien séparés par la CP2 (Figure 18). Les principales différences entre ces deux échantillons se situent au niveau des teneurs en DCO plus élevées pour FS4 (23-33 mg/L) que DS4 ($< 20 \text{ mg/L}$), en COT plus élevées pour FS4 (9,10-12,7 mg/L) que DS4 (6,25-6,95 mg/L) et en nitrates plus élevées pour DS4 (19,3 mg/L) que FS4 (3,2 mg/L). Une analyse des vecteurs propres de la CP2 montre que la variabilité est maximale autour de 207-220 nm (Figure 19) ce qui suggère que ce sont les nitrates et nitrites qui permettent de différencier ces échantillons dans la carte factorielle.

Finally, a global comparison of spectra by an ACP shows clearly the differences in terms of MES and nitrates, two parameters that terrain probes allow to analyze based on the analysis of spectra. The variations of these two parameters strongly influence the UV-visible spectra (visible on CP1 and CP2) and that's why the concentrations in MES and nitrates are modelable. The analysis of the other principal components (CP) can also give some interesting information on the variations of spectra (Figure 19). Thus, CP3 is characterized by a variation around 230-320 nm, wavelengths characteristic of organic matter. CP6 is characterized by variations at 225 nm, characteristic of surfactants, around 270-320 nm and 360-460 nm.

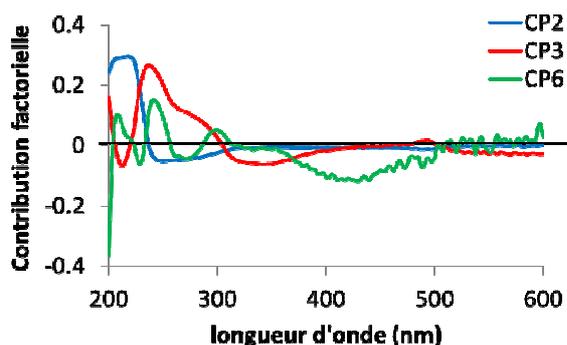


Figure 19 : Contributions factorielles des composantes principales 2, 3 et 6 en fonction des longueurs d'ondes.

The interest of this statistical treatment is to identify the wavelengths or range of wavelengths for which the UV-visible spectra of different samples or fractions are variable and to try to correlate them to a characteristic parameter of organic matter. At the moment, most of the parameters tested are concentrations measured by laboratory methods such as concentrations in DCO or COT. But it would be interesting to relate these variations of wavelengths with other characteristics allowing to qualify the MO such as the DCO/DBO ratio which informs on the biodegradability of the MO, the DCO/COT ratio which can provide global information on the state of oxidation of the MO and on its availability as an energy source (Qasim and Chiang, 1994). With the data of this preliminary study, it was not possible to relate these ratios (DCO/DBO or DCO/COT) with spectral variations. A study based on more samples and coupled with organic matter analyses (for example 3D fluorescence and size exclusion chromatography, infrared spectroscopy...) would allow to go further in these interpretations. This will be proposed in the perspectives of this report.

5.2 INTERPRETATION D'INDICATEURS SPECIFIQUES BASES SUR LES SPECTRES

5.2.1 Indice SUVA

The SUVA index (for Specific UV Absorbance) is commonly used to characterize the degree of aromaticity of the MO (Croue et al., 2003), i.e. the proportion of conjugated carbons (carbons with double bonds C=C as in aromatic rings or alkenes) relative to the total carbon present in the sample. This index is

calculé comme le rapport de l'absorbance à 254 nm (longueur d'onde caractéristique des doubles liaisons C=C) par la concentration en COD.

L'indice SUVA a été calculé pour les fractions dissoutes (<0,7 µm, <0,45 µm et <0,22 µm) en prenant les valeurs d'absorbance à 254 nm mesurées par la sonde spectro:lyser et le COT mesuré en laboratoire dans chacune des fractions (Tableau 5). Les indices SUVA sont relativement constants pour les eaux d'entrée de la Feyssine (FE-1 et FE-2) avec des valeurs comprises entre 1,47 et 1,66 L/m/mgC. Les valeurs sont beaucoup plus variables pour les deux eaux d'entrée de la station de Dommartin avec des valeurs comprises entre 1,68 et 2,10 L/m/mgC pour les 3 fractions dissoutes de l'échantillon du matin et entre 1,13 et 1,20 L/m/mgC pour l'échantillon prélevé en fin de matinée. Ces résultats indiquent que la qualité de la matière organique dissoute des eaux arrivant à la station de la Feyssine est peu variable alors que des variations importantes en termes d'aromaticité sont observées dans la matière organique dissoute arrivant à la station de Dommartin. La différence de taille de station peut expliquer ces différences. Les eaux arrivant à la station de Dommartin (2000 EH) sont sans doute moins mélangées que celles arrivant à la station de la Feyssine (300 000 EH) dont le réseau est beaucoup plus long ce qui a tendance à moyenniser les différents apports.

Les valeurs d'indice SUVA sont beaucoup plus élevées dans les eaux de sortie de station : entre 4,53 et 4,62 L/m/mgC pour la station de la Feyssine et entre 5,83 et 6,27 L/m/mgC pour la station de Dommartin (Tableau 5). Ces résultats suggèrent un gain d'aromaticité de la MO de la fraction dissoute le long du traitement des eaux. Ce gain d'aromaticité peut s'expliquer par une préconcentration des molécules aromatiques qui sont moins biodégradables, les molécules ayant un indice SUVA <2, qui sont les plus biodégradables, ont été éliminées par le traitement biologique (Bernier, 2015). Il existe une différence non négligeable entre les eaux de sortie des deux stations.

Tableau 5 : Calcul de l'indice SUVA pour les fractions dissoutes des échantillons étudiés en prenant l'absorbance à 254 nm mesurée par la sonde spectro:lyser et le COT mesuré en laboratoire ou modélisé par la sonde spectro:lyser.

		SUVA (L/m/mgC)	
		avec COT laboratoire	avec COT sonde
FE-1	<0,7 µm	1.47	0.62
	<0,45 µm	1.55	0.60
	<0,22 µm	1.53	0.61
FE-2	<0,7 µm	1.66	0.59
	<0,45 µm	1.58	0.58
	<0,22 µm	1.59	0.58
FS-4	<0,7 µm	4.53	1.71
	<0,45 µm	4.62	1.72
	<0,22 µm	-	1.73
DE-1	<0,7 µm	1.68	0.57
	<0,45 µm	2.10	0.56
	<0,22 µm	1.94	0.55
DE-2	<0,7 µm	1.18	0.62
	<0,45 µm	1.20	0.60
	<0,22 µm	1.13	0.60
DS-4	<0,7 µm	6.18	1.68
	<0,45 µm	6.27	1.67
	<0,22 µm	5.83	1.67

Il n'a pas été possible de réaliser directement le même travail en calculant l'indice SUVA à partir des concentrations en COT issues de la sonde spectro:lyser. En effet, les valeurs d'indice SUVA semblent être lissées car similaires pour toutes les fractions des échantillons d'entrée de station, que ce soit la station de la Feyssine ou de Dommartin (valeurs entre 0,55 et 0,62 L/m/mgC ; Tableau 5). Ceci peut s'expliquer par le fait que la sonde spectro:lyser utilise l'absorbance à 254 nm comme une des données d'entrée pour estimer les teneurs en DCO ou COT. Il y a une vingtaine d'année, les concentrations en COT étaient d'ailleurs estimées à partir de cette seule longueur d'onde (e.g. Mrkva, 1983). Depuis, même si certaines sondes utilisent toujours cette seule longueur d'onde à 254 nm (Endress, Hach...), d'autres modèles (et en particulier la sonde spectro:lyser) se sont complexifiés et utilisent plusieurs longueurs d'onde afin d'améliorer la modélisation des concentrations en COT et DCO à partir des spectres UV-visible. De ce fait, la valeur de COT estimée par la sonde est trop dépendante de l'absorbance à 254 nm (autocorrélation). On peut toutefois noter que si les valeurs obtenues dans les eaux d'entrée de station sont similaires, celles obtenues sur les deux eaux de sortie sont identiques mais différentes des eaux d'entrées (entre 1,67 et 1,73 L/m/mgC). Ceci souligne la différence de nature de la MO dissoute entre les eaux d'entrée et de sortie de station avec un gain d'aromaticité le long du traitement, mais aussi ceci souligne l'importance d'avoir un étalonnage différent pour les eaux d'entrée et de sortie de station si on veut correctement estimer les concentrations en COT ou DCO à partir des spectres UV-visibles (ces étalonnages différents sont généralement proposés par les constructeurs).

5.2.2 Rapports d'absorbances et pentes spectrales

Il existe d'autres indicateurs qui sont utilisés pour caractériser la MO. Ces indicateurs sont calculés à partir de rapports d'absorbance à des longueurs d'onde spécifiques, ou à partir de pentes spectrales (c.a.d. pente de la régression linéaire modélisant une portion du spectre). Ces indicateurs sont principalement utilisés pour caractériser la MO des sols mais ont aussi été utilisés pour caractériser la MO dissoute des eaux naturelles ou des eaux issues des lixiviats lors de compostage de déchets (Masson, 2016).

Plusieurs de ces indicateurs ont été calculés à partir des spectres étudiés dans cette étude (Tableau 6) :

- rapport d'absorbance 250/365 nm : ce rapport tend à diminuer avec l'augmentation de la taille des molécules et des macromolécules organiques (c.a.d. le poids moléculaire des molécules et macromolécules) (e.g. Peuravuori et Pihlaja, 1997).

- rapport d'absorbances 465/665 nm : de manière générale, ce rapport diminue lorsque le degré d'humification de la MO augmente, ce qui reflète une diminution de la quantité des structures aliphatiques et une augmentation de la condensation des structures aromatiques (Chen et al., 2002)

- pente spectrale sur le domaine 275-295 nm : une diminution de la pente spectrale traduit une augmentation de la teneur en carbone aromatique de la MO (e.g. Li et al., 2014). Ce paramètre peut s'apparenter à l'indice SUVA.

- rapport de pentes spectrales sur les domaines 275-295 nm et 350-400 nm : ce rapport de pente spectrale diminue avec l'augmentation du poids moléculaire de la MO dissoute (Helms et al., 2008).

Tableau 6 : Différents indicateurs calculés à partir des rapports d'absorbances à 250/365 nm (250/365) et 465/665 nm (465/665), de la pente spectrale sur le domaine 275-295 nm (S 275-295) et du rapport de pentes spectrales sur les domaines 275-295 nm et 350-400 nm (S_R).

	250/365	465/665	S 275-295	S _R
FE1-2000	2.37	1.68	0.0086	1.48
FE1-50	2.35	1.67	0.0086	1.50
FE1-11	2.44	1.75	0.0089	1.44
FE1-5	2.71	2.00	0.0096	1.30
FE1-0,7	3.33	2.23	0.0095	0.89
FE1-0,45	3.42	2.33	0.0096	0.84
FE1-0,22	3.39	2.40	0.0094	0.84
FE2-2000	2.17	1.51	0.0079	1.72
FE2-50	2.22	1.55	0.0081	1.71
FE2-11	2.41	1.68	0.0087	1.59
FE2-5	2.84	1.96	0.0099	1.41
FE2-0,7	3.81	2.18	0.0108	1.05
FE2-0,45	3.96	2.32	0.0108	0.99
FE2-0,22	4.00	2.39	0.0108	0.98
FE3-2000	2.00	1.43	0.0085	2.35
FS4-2000	2.71	2.03	0.0063	0.59
FS4-50	2.76	2.10	0.0065	0.58
FS4-11	2.82	2.29	0.0066	0.57
FS4-5	2.84	2.27	0.0067	0.57
FS4-0,7	2.85	2.25	0.0067	0.56
FS4-0,45	2.84	2.30	0.0067	0.57
FS4-0,22	2.83	2.20	0.0067	0.57

	250/365	465/665	S 275-295	S _R
DE1-2000	2.12	1.47	0.0083	2.42
DE1-50	2.28	1.56	0.0088	2.27
DE1-11	2.66	1.76	0.0098	2.03
DE1-5	3.14	2.03	0.0108	1.88
DE1-0,7	5.26	2.63	0.0133	1.72
DE1-0,45	5.83	3.13	0.0144	1.74
DE1-0,22	5.89	3.09	0.0146	1.77
DE2-2000	2.10	1.51	0.0082	2.20
DE2-50	2.18	1.56	0.0084	2.11
DE2-11	2.32	1.67	0.0089	1.99
DE2-5	2.76	1.98	0.0103	1.86
DE2-0,7	4.27	2.55	0.0132	1.72
DE2-0,45	4.59	3.00	0.0135	1.69
DE2-0,22	4.63	3.06	0.0136	1.69
DE3-2000	2.19	1.53	0.0085	2.13
DS4-2000	2.93	2.16	0.0057	0.48
DS4-50	2.88	1.84	0.0056	0.50
DS4-11	2.61	1.44	0.0052	0.55
DS4-5	2.92	2.13	0.0056	0.48
DS4-0,7	2.94	2.14	0.0056	0.46
DS4-0,45	2.95	2.32	0.0056	0.47
DS4-0,22	2.95	2.29	0.0055	0.46

Les rapports d'absorbance 250/365 nm augmentent systématiquement pour les eaux d'entrée des stations de la Feyssine et de Dommartin avec la diminution du seuil de séparation des fractions (Tableau 6). Ce rapport augmente avec la diminution de la taille des molécules et des macromolécules organiques. Il est donc cohérent d'observer une taille de molécules et macromolécules organiques décroissante avec la diminution du seuil de séparation des fractions. Les rapports d'absorbances 250/365 nm des deux échantillons d'entrée de la Feyssine sont peu variables pour les 3 fractions <0,7 µm, <0,45 µm et 0,22 µm, ce qui pourrait indiquer que la majorité des molécules organiques se situent dans la fraction la plus petite. Pour les eaux d'entrée de la Feyssine, ce rapport augmente entre les fractions <0,7 µm et les deux fractions plus petites <0,45 µm et 0,22 µm ; ceci pourrait indiquer un gradient plus important de tailles de molécules organiques dans ces fractions. Pour les deux échantillons de sortie de station, les rapports 250/365 nm varient peu entre les différentes fractions et sont relativement proches entre les deux stations (pour la Feyssine : 2,71-2,85 ; pour Dommartin : 2,61-2,95). Ce résultat pourrait indiquer que la majorité des molécules organiques se situe dans la fraction <0,22 µm. Il est toutefois compliqué de comparer directement les valeurs entre les différents échantillons. Par exemple les valeurs retrouvées dans les eaux de sortie sont proches des valeurs retrouvées dans les fractions <5 µm des eaux d'entrée. Il serait sûrement erroné d'en conclure que la taille des molécules organiques est similaire dans ces fractions. Toutefois, ce rapport peut être très intéressant pour observer les évolutions de la qualité d'une eau donnée en fonction du temps, ce qui rejoint la fonction principale de ce genre de système de mesure in situ et en continu.

Le rapport d'absorbance 465/665 nm suit le même comportement que le rapport 250/365 nm. Une corrélation entre ces deux indicateurs est même observée (Figure 20) indiquant que les grosses

molécules/macromolécules organiques possèdent un degré d'humification plus important que les plus petites molécules. Les acides humiques représentent une part non négligeable de la MO dans les eaux résiduaires (Gorini et al., 2011). La combinaison de ces deux indices pourrait mettre en évidence la présence de ces acides humiques (grosses macromolécules caractérisées par la présence importante de structures aromatiques).

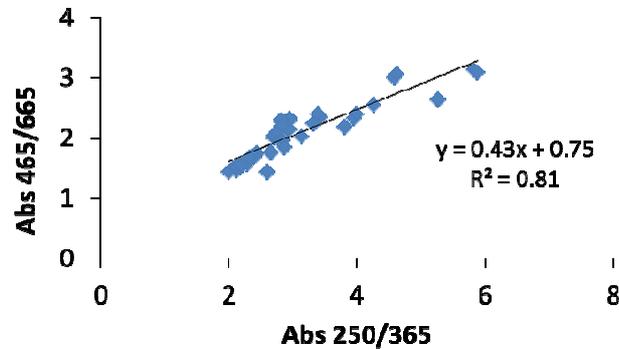


Figure 20 : Relation entre le rapport d'absorbances 250/365 nm et le rapport d'absorbances 465/665 nm.

Les pentes spectrales ont été estimées sur le domaine 275-295 nm en utilisant une approximation de type décroissance exponentielle (Twardowski et al., 2004). Pour les échantillons d'entrée de station, les pentes spectrales sont plus faibles dans les fractions <2000 μm , 50 μm et 11 μm que dans les autres fractions plus fines (Tableau 6). Ceci suggère encore une fois que les molécules et macromolécules les plus grandes contiennent plus de carbones conjugués et aromatiques. Ceci est confirmé par la bonne corrélation entre le rapport d'absorbances 465/665 nm et les pentes spectrales pour les échantillons d'entrée de station (Figure 21). Pour les eaux de sortie de station, les valeurs de pentes spectrales sont constantes quelque soient les fractions, ce qui montre bien que les eaux de sortie contiennent majoritairement des petites molécules organiques (<0,22 μm) et que ces molécules sont peu aromatiques.

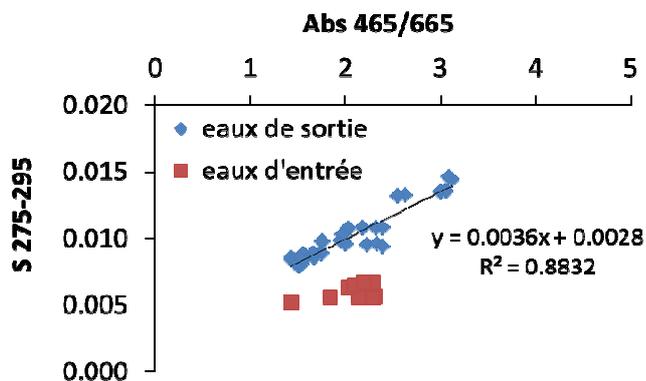


Figure 21 : Relation entre le rapport d'absorbances 465/665 nm et la pente spectrale estimée sur le domaine 275-295 nm pour les échantillons d'entrée de station (losanges bleus) et de sortie de station (carrés rouges). Pour les eaux d'entrée de station, une relation linéaire est observée entre les deux indices.

Pour les échantillons d'entrée de station, le rapport des pentes spectrales sur les domaines 275-295 nm et 350-400 nm (S_R) est plus élevé dans les fractions $<2000 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ et $11 \mu\text{m}$ que dans les autres fractions plus fines (Tableau 6). Il est aussi plus élevé dans les eaux d'entrée de station que dans les eaux de sortie où il est relativement constant. Helms et al. (2008) ont montré une corrélation négative entre ce rapport de pentes spectrales et le poids moléculaire des molécules organiques. Dans notre cas, en se basant sur tous les autres indices exploités précédemment ainsi que la connaissance des échantillons (par exemple, il serait normal d'augmenter le poids moléculaire pour les fractions les plus grossières), l'évolution de cet indice est en contradiction avec ce que l'on peut retrouver dans la littérature. Toutefois, en ne prenant que les fractions des échantillons de sortie de station et les fractions $<0,7 \mu\text{m}$, $<0,45 \mu\text{m}$ et $<0,22 \mu\text{m}$ des eaux d'entrée de station, il existe une corrélation positive entre le rapport des pentes spectrales et le rapport d'absorbance 250/365 (Figure 22). Ceci pourrait indiquer que le rapport des pentes spectrales S_R est seulement approprié pour caractériser la MO dissoute.

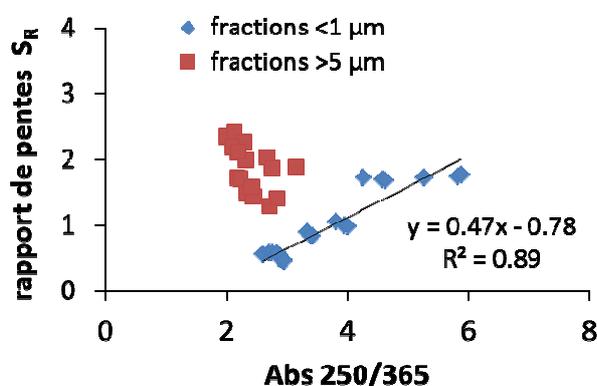


Figure 22 : Relation entre les rapports d'absorbances 250/365 nm et les rapports des pentes spectrales calculés pour les domaines 275-295 nm et 350-400 nm. Les deux échantillons de sortie de station et toutes les fractions $<1 \mu\text{m}$ (losange bleu) sont différenciés des fractions $>5 \mu\text{m}$ des eaux d'entrée de station (carrés rouges).

De façon générale, les indicateurs testés dans ce travail donnent le même genre d'information :

- pour les eaux d'entrée de station, la MO contient plus de carbones insaturés et structures aromatiques dans les fractions les plus grossières $>5 \mu\text{m}$ que dans les fractions dissoutes $<1 \mu\text{m}$.
- les indicateurs suggèrent des différences entre les eaux d'entrée des 2 stations, mais aussi une variabilité pour une même station en fonction du moment de prélèvement des échantillons dans la journée (matin, fin de matinée et début d'après-midi).
- certains indicateurs donnent des informations similaires, par exemple les rapports d'absorbances 465/665 nm et les pentes spectrales estimées sur le domaine 275-295 nm qui donnent une information sur le degré d'humification de la MO. Par contre, certains indicateurs ne semblent être comparables que pour un certain type d'échantillon (par exemple le rapport des pentes spectrales sur les fractions dissoutes).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Pour ce travail préliminaire en laboratoire, des échantillons prélevés dans les eaux d'entrée et de sortie de 2 stations de traitement d'eau usées ont été fractionnés par tamisage et filtration afin d'observer et qualifier la variabilité des spectres UV-visible mesurés avec des appareils de terrain (Pastel UVline et sonde spectro::lyser).

Dans un premier temps, les concentrations en MES, DCO, COT et nitrates mesurées par ces systèmes en utilisant l'étalonnage constructeur ont été comparées avec des analyses de référence en laboratoire. Cette comparaison montre que les concentrations mesurées par les sondes sont généralement supérieures aux concentrations déterminées en laboratoire : en moyenne, des facteurs 1,4 à 2,3 sont observés en fonction des deux systèmes et des paramètres. Toutefois, les deux appareils de terrain donnent des résultats comparables malgré des méthodologies d'exploitation des spectres différents (méthode de régressions ou méthode de déconvolution). L'utilisation d'un étalonnage local, permet de réduire les écarts par rapport aux valeurs de référence et d'améliorer les concentrations modélisées par la sonde spectro::lyser : un exemple d'application d'étalonnage local rudimentaire réalisé sur les concentrations en DCO permet de réduire les écarts moyens de 57% à 32%. L'étalonnage local peut être amélioré en augmentant le nombre d'échantillon et en différenciant les échantillons de sortie et d'entrée de station qui sont très différents.

La compensation de la turbidité est une étape importante qui permet de corriger le spectre de l'échantillon brut des phénomènes de diffractions induits par les particules et de mieux appréhender les espèces dissoutes. Les appareils de terrain, dont les deux systèmes utilisés dans cette étude, possèdent généralement cette fonction. Les algorithmes utilisés pour cette compensation (basés sur une série de longueurs d'onde principalement dans le visible) permettent de modéliser convenablement le spectre de la fraction dissoute. En effet, les niveaux et l'allure des spectres corrigés de la turbidité sont globalement semblables aux spectres des fractions dissoutes mesurées après filtration à 0,7 μm . Ils permettent d'améliorer la quantification des espèces dissoutes comme les nitrates. Cependant, cette correction ne permet pas de modéliser tous les petits épaulements observés sur les spectres dissous analysés dans cette étude, notamment l'épaulement typique des tensioactifs. Il semble alors difficile de pouvoir utiliser le spectre compensé pour caractériser finement la MO dissoute. Un système de filtration ou de sédimentation doit donc être utilisé pour obtenir un spectre fiable de la fraction dissoute. La taille des particules semblent aussi un rôle dans l'absorbance induits par les particules. La prise en compte de la granulométrie est une piste pour améliorer la mesure des concentrations en MES par les sondes, en particulier lors des changements éventuels de la nature des particules (par exemple différences entre temps sec et temps de pluie).

Un ensemble d'indicateurs a été estimé à partir des spectres des différents échantillons et fractions : SUVA, rapports d'absorbance 250 nm / 365nm et 465nm / 665nm, pentes spectrales sur les domaines 275-295 nm et 350-400 nm. Ces indicateurs sont différents entre les échantillons des 2 stations mais ils évoluent aussi au cours du temps de prélèvement pour une même station. Les évolutions de ces indicateurs dans les différentes fractions semblent cohérentes avec les résultats attendus sur les changements de poids moléculaire, de degré d'aromaticité ou d'humification). Par exemple, les rapports d'absorbance 250/365 nm qui augmentent systématiquement avec la diminution du seuil de séparation des fractions (Tableau 6) traduisent bien une diminution de la taille des molécules et des macromolécules organiques.

Pour la suite, il semble essentiel de comparer ces indicateurs avec des caractéristiques obtenues par d'autres techniques analytiques (HP-SEC, fluorescence...). Ceci permettra de mieux définir les niveaux de ces indicateurs et de pouvoir commencer à caractériser les différents types d'eaux au travers de ces indicateurs, c.a.d. proposer une typologie des eaux en se basant sur ces indicateurs. Une analyse globale des spectres par ACP suggère que la variabilité des spectres est principalement due à la taille des molécules/macromolécules/particules. La concentration en nitrate apparaît être un autre paramètre important dans les allures des spectres. Une étude plus poussée permettrait de mettre en évidence des domaines spectraux spécifiques à certaines caractéristiques spécifiques des échantillons et d'élaborer de nouveaux indicateurs. Ce travail pourra être approfondi en travaillant sur les dérivés des spectres UV-visibles afin de mieux caractériser les épaulements et mettre en évidence de nouveaux pics d'absorption.

Afin d'améliorer la caractérisation de la MO par spectrophotométrie, il est prévu pour la suite de cette étude d'approfondir la signification des indicateurs basés sur les spectres UV-visible et analyses globales type ACP au travers d'analyses complémentaires. Il est prévu d'échantillonner une trentaine d'échantillons en entrée et sortie de procédés/stations de traitement d'eaux usées, ainsi que des points intermédiaires situés sur le processus de traitement. Ce travail pourra être réalisé seulement sur les fractions brutes (échantillon non filtré) et dissoutes (<0,7 ou 0,45 μm) afin de simplifier l'étude, les fractions dissoutes <0,7 μm , <0,45 μm et <0,22 μm donnant des signatures spectrales très similaires. Afin d'étudier des échantillons ayant des qualités de MO les plus variables possibles, les types de procédés/stations prélevés seront variés : stations de traitement de grandes et petites collectivités, filtres plantés de roseaux, zones de rejets végétalisés, procédés de biofiltration, système d'assainissement non collectif... Cette variabilité de nature de MO pourrait être augmentée en analysant des eaux naturelles (rivières, tourbières...). En particulier, il serait intéressant d'exploiter les spectres UV-visible acquis durant plusieurs semaines sur l'Oise lors des essais de performance des capteurs dans le cadre des travaux AQUAREF (Guigues et al., 2017). Afin de compléter la caractérisation de la MO, des analyses complémentaires peuvent être envisagées (en plus des analyses réalisées dans cette étude) : l'analyse de tailles de molécules/macromolécules organiques par des techniques de chromatographie d'exclusion stérique (HP-SEC), analyse de biodégradabilité au travers de DBO₂₁, la quantification de composés humiques par voltamétrie (Quentel et Ellouet, 2001), la caractérisation de différents types de MO (acides humiques et fulviques, types protéiques, matériel d'origine bactérien...) par fluorescence... Ce travail permettra de constituer une base de données importante afin de relier plus précisément la variabilité des spectres UV-visible déjà mise en évidence avec des caractéristiques de la MO. Les analyses statistique de types ACP permettront de traiter l'ensemble de ces données de façon intégrée afin d'identifier des indicateurs spectraux qui permettront d'apporter des informations exploitables sur la qualité de la MO et son évolution.

RÉFÉRENCES

- Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig, B., Gonzalez, C. (1998) A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69:302-322.
- AFNOR (2005) Qualité de l'eau - Dosage des matières en suspension - Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre. 10 pp.
- AFNOR (2001) Qualité de l'eau - Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).9 pp.
- AFNOR (1997) Analyse de l'eau - Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD).22 pp.
- AFNOR (1998) Qualité de l'eau - Détermination de la demande biochimique en oxygène après n jours (DBOn) - Partie 1 : méthode par dilution et ensemencement avec apport d'allylthio-urée. 30 pp.
- AFNOR (2009) Qualité de l'eau - Dosage des anions dissous par chromatographie des ions en phase liquide - Partie 1 : dosage du bromure, chlorure, fluorure, nitrate, nitrite, phosphate et sulfate (Tirage 2 (2013-01-01)).29 pp.
- AFNOR (2009) Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux.51 pp.
- Avagyan A., Runkle B.R.K., Kutzbach L. (2014) Application of high-resolution spectral absorbance measurements to determine dissolved organic carbon concentration in remote areas. *J Hydrol* 517:435-446.
- Baurès E., Pouet M.-F., Dupuit E., Thomas O. (2002) Du concept à l'application de la mesure environnementale non paramétrique. *Revue francophone d'écologie industrielle* 25, 28-34.
- de Bénédictis J., Bertrand-Krajewski J.-L. (2006) Mesurage des concentrations en MES et DCO dans les eaux usées par spectrométrie UV/Visible. *La Houille Blanche* 4, 136-142.
- Bernier A. (2015) Caractérisation de la matière organique des eaux naturelles et traitées par spectroscopie de fluorescence 3D. Mémoire de Maîtrise en génie civil, Université Laval, 150 pp.
- Chen J., Gu B.H., Leboeuf E.J., Pan H.J., Dai S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48:59-68.
- Commissariat général au développement durable (2014) La mesure en continu ; étude technico-économique de la mesure en continu dans le domaine de l'eau. *Le point sur* 194, 1-4.
- Dahlén J., Karlsson S., Bäckström M., Hagberg J., Pettersson H. (2000) Determination of nitrate and other water quality parameters in groundwater from UV/Vis spectra employing partial least squares regression. *Chemosphere* 40:71-77.
- Dürrenmatt D.J., Gujer W. (2011) Identification of industrial wastewater by clustering wastewater treatment plant influent ultraviolet visible spectra. *Wat Sci Tech* 63:1153-1159.
- El Khorassani H., Trebuchon P., Bitar H., Thomas O. (1999) A simple UV spectrophotometric procedure for the survey of industrial sewage system. *Water Sci Technol* 39, 77-82.
- Etheridge J.R., Birgand F., Osborne J.A., Osburn C.L., Burchell M.R., Irving J. (2014) Using in situ ultraviolet-visual spectroscopy to measure nitrogen, carbon, phosphorus, and suspended solids concentrations at a high frequency in a brackish tidal marsh. *Limnol Oceanogr-Meth* 12:10-22.

- Gorini D., Choubert J.-M., le Pimpec P., Heduit A. (2011) Concentrations and fate of sugars, proteins and lipids. *Water Sci Tech* 63:1669-1677.
- Helms J.R., Stubbins A., Ritchie J.D., Minor E.C., Kieber D.J., Mopper K. (2008) Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 53:955-969.
- Hou D.B., Zhang J., Chen L., Huang P.J., Zhang G.X. (2013) Water Quality Analysis by UV-Vis Spectroscopy: A Review of Methodology and Application. *Spectrosc Spect Anal* 33:1839-1844.
- Kuss D. (2010) Gestion intégrée de rejets d'assainissement : applicabilité de la mesure de pollution par spectrophotométrie UV/Visible et des techniques d'identification de système. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, 319 pp.
- Langergraber G., Gupta J.K., Pressl A., Hofstaedter F., Lettl W., Weingartner A., Fleischmann N. (2004a) On-line monitoring for control of a pilot-scale sequencing batch reactor using a submersible UV/VIS spectrometer. *Wat Sci Tech* 50:73-80.
- Langergraber G., Weingartner A., Fleischmann N. (2004b) Time-resolved delta spectrometry: a method to define alarm parameters from spectral data. *Wat Sci Tech* 50:13-20.
- Li D., He X.S., Xi B.D., Wei Z.M., Pan H.W., Cu, D.Y. (2014) Study on UV-visible spectra characteristic of dissolved organic matter during municipal solid waste Composting. In: Li, J., Hu, H. (eds.), Selected proceedings of the eighth international conference on waste management and technology. Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, pp. 840-849.
- Masson M. (2015) Application des sondes spectrophotométriques pour la mesure en continu des paramètres physico-chimiques (matières en suspension, nitrate, matière organique) dans les eaux de rejet. Rapport AQUAREF-Irstea, 21 pp.
- Masson M. (2016) Synthèse bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométriques pour la caractérisation in situ de la matière organique. Rapport AQUAREF-Irstea, 23 pp.
- Mrkva M. (1983) Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters. *Water Research* 17:231-235.
- Olsson G., Carlsson B., Comas J., Copp J., Gernaey K.V., Ingildsen P., Jeppsson U., Kim C., Rieger L., Rodriguez-Roda I., Steyer J.P., Takacs I., Vanrolleghem P.A., Vargas A., Yuan Z., Amand L. (2014) Instrumentation, control and automation in wastewater - from London 1973 to Narbonne 2013. *Wat Sci Tech* 69 :1373-1385.
- Peuravuori J., Pihlaja K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta* 337:133-149.
- Qasim S.R., Chiang W (1994). Sanitary landfill leachate : generation, control and treatment. Technomic Publishing, Lancaster, 352 pp.
- Quentel F., Ellouet C. (2001) Square-wave voltammetry of molybdenum-fulvic acid complex. *Electroanalysis* 13:1030–1035.
- Rieger L., Langergraber G., Siegrist H (2006). Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches. *Water Sci Technol* 53, 187-197.
- Rodier J., Bazin C., Broutin J.-P., Chambon P., Chapsaur H., Rodi L. (1996) L'analyse de l'eau – 8^{ème} édition. Dunod, Paris, 1384 pp.
- Thomas O., Burgess C. (2007) UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier, Amsterdam, 360 pp.
- Twardowski M.S., Boss E., Sullivan J.M., Donaghay P.L. (2004) Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Mar Chem* 89:69-88.