



Caractérisation de la matière organique d'eaux résiduaires et d'eaux de surface par les sondes spectrophotométriques UV-Visible

ESSAIS EN LABORATOIRE ET ANALYSES DE DONNEES DE TERRAIN

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

Mars 2019

Document final

En partenariat avec







Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2018, au titre de l'action G2a3 du thème « Valider et transférer des méthodes et technologies innovantes ».

Auteurs :

Matthieu Masson Irstea matthieu.masson@irstea.fr

Nathalie Guigues LNE nathalie.guigues@lne.fr

Myriam Arhror Irstea myriam.arhror@irstea.fr Sandrine Raveau LNE Sandrine.raveau@lne.fr

Corinne Brosse Irstea Corinne.Brosse@Irstea.fr

Nicolas Forquet Irstea nicolas.forquet@irstea.fr

Vérification du document :

Julie Cabilic LNE julie.cabilic@lne.fr

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

Les correspondants

<u>AFB</u> : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

Irstea : Marina Coquery

<u>Référence du document</u>: Matthieu Masson, Nathalie Guigues, Myriam Arhror, Sandrine Raveau, Corinne Brosse, Nicolas Forquet - Caractérisation de la matière organique d'eaux résiduaires et d'eaux de surface par les sondes spectrophotométriques UV-Visible - Essais en laboratoire et analyses de données de terrain - Rapport AQUAREF 2018 - 77 p.

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

SOMMAIRE

INTRO	DDUCTION	7
1. E	XPERIMENTATION PRELIMINAIRE SUR LE FRACTIONNEMENT D'EAUX	0
т 1 1	Matériel et méthode	7
1.2	Résultats	15
1.3	Evaluation des performances des spectrophotomètres pour mesurer les paramètres majeurs	23
1.4	Signature des fractions colloïdales et particulaires	26
1.5	Mise en évidence de la variation de nature de la matière organique au travers de l'analyse des spectres UV-vis	30
1.6	Conclusion intermédiaire des expérimentations préliminaires sur le fractionnement d'eaux résiduaires	38
2. E D	TUDE DE LA VARIABILITE SPECTRALE DE MATIERE OGANIQUE DISSOUTE PEAUX RESIDUAIRES	40
2.1	Construction d'une base de données de caractérisation de la matière organique d'eaux résiduaires brutes non traitées et traitées	40
2.2	Description de la base de données	43
2.3	Interprétation des données spectrales	51
2.4	Conclusions sur l'étude de la variabilité spectrale de la MOD d'eaux résiduaires	62
3. E. Si	XEMPLE DE TRAITEMENT ET D'INTERPRETATION DE DONNEES PECTRALES	63
3.1	Interprétation d'une grande banque de données spectrales d'eaux résiduaires et d'eaux de surface	63
3.2	Variations temporelles des spectres UV-vis en rivière	66
CONC	LUSIONS ET PERSPECTIVES	73
RÉFÉF	RENCES	75

CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE D'EAUX RESIDUAIRES ET D'EAUX DE SURFACE PAR LES SONDES SPECTROPHOTOMETRIQUES UV-VISIBLE

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

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, 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-vis. De nombreuses études montrent qu'il est possible d'extraire des données spectrales d'autres types d'informations sur la qualité de la matière organique dissoute (MOD) comme le degré d'aromaticité ou la taille globale des molécules organiques. Ce rapport explore le potentiel de la mesure spectrophotométriques UV-vis pour apporter des informations sur la qualité de la MOD de différents types d'eaux. Ce travail s'appuie sur des expérimentations menées en laboratoire et sur l'analyse de jeux de spectres UV-vis acquis sur des eaux résiduaires et de surface.

Une expérimentation préliminaire a été réalisée en laboratoire en 2016. Huit échantillons d'eaux résiduaires (eaux brutes non traitées et eaux traitées) de deux stations de traitement ont été physiquement fractionnées (par tamisage et filtration) afin de voir l'influence des différentes classes de particules et colloïdes organiques sur les spectres UV-vis mesurés avec deux systèmes portables (sonde spectro::lyser et système Pastel Uviline) et un spectrophotomètre de laboratoire. Les résultats montrent une bonne concordance entre les deux systèmes de mesures pour l'analyse des paramètres majeurs (MES, nitrates, DCO, DBO et COT) qui pourrait être améliorée en prenant en compte une calibration locale. Un ensemble d'indicateurs sont estimés à partir des spectres : indice 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 MOD des deux stations est différente, et qu'elle évolue en fonction du temps de prélèvement pour une même station.

La suite de l'étude consiste à observer la variabilité des spectres UV-vis d'échantillons d'eaux résiduaires et d'eau de surface et d'étudier leurs signatures spectrales (à partir de l'ensemble des indicateurs classiques). Pour cela, plusieurs bases de données ont été construites à partir de :

- 4 échantillons de rivière et 59 échantillons d'eaux résiduaires prélevés le long des traitements de 9 stations de traitements d'eaux usées (STEU) entre 2017 et 2018. En plus des spectres UV-vis, des analyses complémentaires de caractérisation de la MOD (dont la distribution de taille de la MOD) ont été réalisées. La comparaison des spectres et des données complémentaires permet de mieux interpréter les indicateurs UV-vis classiques. Des signatures spectrales spécifiques des types d'eaux (entrée vs. sortie de STEU) sont identifiées à partir de l'intégration de l'ensemble de ces indicateurs.

- 279 spectres UV-vis d'eaux résiduaires non traitées et traitées (n=237) et d'eaux de surface (n=42). La variabilité des signatures spectrales est étudiée en fonction du type et de l'origine de l'eau et donc de la source potentielle de la MOD. Cette banque de données conséquente permet de confirmer l'utilisation des empreintes spectrales pour classer des eaux de surface en fonction de la qualité de la MOD qu'elles contiennent.

- 2 suivis temporels réalisés sur les rivières Oise (novembre 2015 à février 2016) et Gier (mai 2017 à mai 2018). Les chroniques de spectres, après traitement des données brutes (correction de la turbidité), permettent d'illustrer le potentiel de la spectrophotométrie UV-vis pour l'étude des variations de la qualité de la MOD dans les deux cours d'eau à des échelles allant du mois à la journée.

L'étude de ces différentes bases spectrales a permis permet aussi de distinguer des étapes critiques à améliorer (comme la compensation des spectres de la turbidité) pour faciliter l'utilisation et l'interprétation des données issues des sondes spectrophotométriques UV-vis dans un but de caractériser la MOD des eaux résiduaires et des eaux de surface.

Mots clés (thématique et géographique) :

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

CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER IN WASTEWATER AND SURFACE WATER BY UV-VIS SPECTROPHOTOMETRIC PROBES M. Masson (Irstea), N. Guigues (LNE), M. Arhror (Irstea), S. Raveau (LNE), C. Brosse (Irstea), N. Forquet (Irstea)

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 total organic carbon (TOC). Numerous studies show that the UV-vis spectra would provide information on the quality of dissolved organic matter (DOM) such as the degree of aromaticity or the size distribution of organic molecules. This report investigates the potential of UV-visible spectrophotometric measurement to provide information on the quality of DOM in different types of water from several scenarios.

For this, a preliminary experiment was carried out in the laboratory: Eight wastewaters (untreated raw water and treated water) from two treatment plants were physically fractionated (by sieving and filtration) to highlight the influence of different classes of particles or organic colloides on the UV-vis spectra measured by two field systems (spectro probe::lyser and Pastel Uviline system) and laboratory spectrophotometer. The first results show a good agreement between the two field systems for the analysis of major parameters such as SPM, nitrates, COD and TOC. These analyses could be improved by using local calibration. A set of conventional 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 show that the quality of DOM at the two stations is different, with changes over the sampling time for each station. Finally, an analysis of all spectra using descriptive statistical tools (such as principal component analysis) clearly differentiates the waters and fractions according to their origin and the characteristics of DOM.

The next part of the study consists on the observation of the variability of spectra acquired on wastewaters and surface waters and the study of their spectral fingerprints (by integrating all the indicators). For this purpose, several spectral databases have been built from:

- 4 river samples and 59 wastewater samples collected along the treatment lines of 9 wastewater treatment plants (WWTPs) between 2017 and 2018. In addition to UV-vis spectra, complementary DOM characterization analyses (including size distribution of DOM) have been conducted. The comparison of spectra with complementary data improves the interpretation of UV-vis indicators. Some spectral fingerprints specific to water types (input and output waters of WWTPs) are constructed from these indicators.

- 279 spectra of wastewater (n=237) and surface water (n=42). The variability of spectral fingerprints is compared to the type and origin of the water and therefore the potential source of DOM. This extensive database confirms the use of spectral fingerprints to classify waters according to the quality of the DOM they contain.

- 2 temporal monitoring conducted on the Oise (November 2015 - February 2016) and Gier (May 2017 - May 2018) Rivers. After processing the raw data (mainly turbidity correction), the chronicles of spectra illustrate the potential of UV-vis spectrophotometry for studying the variations of DOM quality in rivers at scales ranging from month to day.

These different examples highlight critical steps to be improved (such as the compensation of turbidity spectra) to facilitate the use and interpretation of data from UV-vis spectrophotometric probes in order accurately characterize DOM in waste and surface waters.

Key words (thematic and geographical area):

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

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-vis 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, 2014; Masson, 2015). 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 Bénédittis 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-vis 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-vis. Par exemple, Langergraber et al. (2004b) ont montré qu'il était possible d'utiliser les variations temporelles des spectres UV-vis pour détecter des situations anormales (par exemple des évènements 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-vis, 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 physicochimiques de la matière organique (MO) des eaux usées ou naturelles (Masson, 2015). La MO 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-vis, et encore moins de réels retours 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-vis 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-vis 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-vis 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 ont été menés sur différentes eaux résiduaires afin de mettre en relation les spectres UV-vis (mesurés à l'aide de deux systèmes commercialisés) et des paramètres classiques globaux caractérisant la MO comme les teneurs en carbone organique total et dissous qui renseignent sur la répartition de la MO entre phases dissoute et particulaire, et les demandes chimique ou biologique en oxygène qui donnent une information sur sa biodégradabilité. 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 $0,22 \mu m$). Dans un second temps, plusieurs séries d'échantillons ont été prélevés pour constituer des banques de spectres qui permettront de relier les allures des spectres acquis soit à des caractéristiques particulières de la MOD (obtenues par d'autres techniques d'analyses) soit aux origines des eaux :

- 63 échantillons d'eaux usées brutes et traitées collectées sur 6 STEU différentes entre avril et juin 2017 avec une série d'analyse complémentaire pour une caractérisation fine de la MOD ;

- 279 échantillons d'eaux résiduaires et eaux de surface pour construire une typologie entre source de la MOD et allure des spectres ;

- un suivi temporel sur le Gier ;
- un suivi temporel sur l'Oise.

Ces bases de données spectrales et de paramètres associés ont permis d'élaborer des exemples de méthodes d'interprétation des données spectrales afin d'apporter des informations sur la nature de la MOD contenus dans des échantillons d'eaux résiduaires ou d'eaux de surface.

1. EXPERIMENTATION PRELIMINAIRE SUR LE FRACTIONNEMENT D'EAUX RESIDUAIRES

1.1 MATERIEL ET METHODE

1.1.1 Expérimentation mise en place

1.1.2 Description 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-vis 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 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 avant traitements et analyses.

1.1.3 Fractionnement physique des échantillons

Afin d'observer les signatures spectrales des fractions particulaires, 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 physiques ont ainsi été créées : eau brute, <50 μ m, <11 μ m, <5 μ m, <0,7 μ m, <0,45 μ m et <0,22 μ m (Tableau 1). Les fractions <50 μ m et <11 μ m ont été obtenues après tamisage sur des tamis en nylon. Les fractions <50 μ m, <0,7 μ m, <0,45 μ m et <0.22 μ m ont été obtenues après filtration. Il était initialement prévu de réaliser un fractionnement par filtration à un seuil de coupure de 1 μ m. Cette fraction a été finalement remplacée par la fraction <0,7 μ m car les filtres prévus présentaient un caractère trop hydrophobe et il n'était pas possible de filtrer suffisamment d'eau pour réaliser les filtrations suivantes.

	-		Analyses en laboratoire					Sonde Spectrolyser				Système Pastel Uvline									
Type d'eau	Fractions	Type de séparation	MES	MVS	DCO	СОТ	DBO ₅	NO_3	UV-Vis*	Granulo**	MES	DCO	сот	NO_3	UV-Vis*	Fluo***	MES	DCO	СОТ	DBO ₅	NO_3
	Eau brute	-			x	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	x
	11µm	Tamis	x	x	x	x			x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Eaux entrée station	5µm	Membrane PVDF	x		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	x
	0,45µm	Membrane PVDF	x		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	x
	Eau brute	-	x		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
Eaux sortie station	5µm	Membrane PVDF	x		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	x
	0,45µm	Membrane PVDF	x		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

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

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. En tout, 44 fractions physiques ont été produites (avec des volumes supérieurs à 1L) et analysées. Elles sont listées dans le Tableau 2 avec leurs codes d'identification associés.

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

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

1.1.4 Analyses

Sur chaque fraction physique obtenue, les spectres UV-vis ont été acquis grâce à la sonde spectro::lyser (s::can) et au système Pastel Uviline (SECOMAM). L'acquisition des spectres par la sonde spectro::lyser a nécessité la mise en place d'un système expérimental permettant une mise en suspension efficace des particules. 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-vis de toutes les fractions physiques, exceptées les fractions brutes et fractions <50 µm, ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre de laboratoire (Cary100, Agilent).



pompe péristaltique et système de recirculation

Figure 3 : photo du montage expérimental permettant l'acquisition des spectres UV-vis 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 physiques 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).

	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
СОТ	[C] = mg/L NF EN 1484		Oxydation thermique	0,2
DBO ₅	[O ₂] = mg/L NF EN 189		Par ensemencement avec dilution	3
NO₃ [N] = mg/L EN ISO 10		EN ISO 10304-1	Chromatographie ionique	0,45
UV-Vis	UV-Vis A/cm		Spectrophotomètre	
Granulométrie		ISO 13320:2009	Granulomètre	

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

1.1.5 Principe de fonctionnement des 2 spectrophotomètres UV-vis de terrain

Les deux systèmes commercialisés utilisés dans cette étude pour mesurer les spectres UV-vis 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-vis 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 spectro::lyser permet de réaliser des mesures in situ et en continu alors que le système Pastel Uviline est un appareil portable pouvant être utilisé sur

le terrain mais non immergeable : il est nécessaire d'introduire 1 mL d'échantillons dans une cellule en quartz puis d'insérer la cellule dans l'appareil avant de lancer la mesure. La représentativité du sous-échantillon prélevé n'a pas été étudiée dans ce travail.

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 spectro::lyser 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 Bénédittis 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.

1.1.6 Traitement préliminaire des spectres UV-vis

Pour chaque fraction physique, une dizaine de spectres UV-vis a été acquis avec la sonde in situ spectro::lyser. Généralement, la variabilité sur les répétitions de mesures d'absorbance 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 physique analysée a été retenu afin de s'affranchir d'éventuelles valeurs extrêmes. Il n'a pas été

possible de récupérer les spectres UV-vis du système Pastel UViline. Seules les valeurs de MES, DCO, DBO et nitrate estimées par le système ont été exploitées.



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

1.2 RESULTATS

1.2.1 Paramètres majeurs mesurés dans les différentes fractions physiques

1.2.2 Matières en Suspension (MES)

Les concentrations en MES mesurées dans les différentes fractions physiques 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 normalement réalisée après filtration de l'échantillon sur un filtre (<0.7 μm), qui est séché par la suite à 105°C pendant 1h. Nous avons appliqué cette méthode pour mesurer la concentration en MES des différentes fractions physiques. Comme les échantillons ont été tamisés/filtrés en cascade, nous avons mesuré la masse de MES retenues sur le tamis ou le filtre pour chaque fractionnement ainsi que le volume d'eau passé. Pour calculer la teneur en MES d'un seuil de coupure donné (par exemple >5 µm), il faut additionner les concentrations mesurées avec ce seuil de coupure mais additionner les concentrations obtenues avec les seuils de coupure supérieurs (c'est-à-dire >50 μm et >11 μm) mesurée à partir d'un tamis ou d'un filtre donné correspond donc à la concentration en MES. En revanche, l'analyse des MES par la sonde spectro::lyser et le système Pastel Uviline a été effectuée, dans les différentes fractions physiques, 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. Ainsi, les concentrations en MES mesurées par la méthode normalisée ont été recalculées, pour les fractions de 50 μm à 0,45 μm, 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 μ 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 μ m et des filtrations sur filtres de porosité 0,7 μ m, 0,45 μ m et 0,22 μ m). La concentration en MES de la fraction <0,22 μ m est considérée comme nulle.

Les concentrations en MES des 8 fractions physiques (<2000 μ m, <50 μ m, <11 μ m, <5 μ m, <0,7 μ m, <0,45 μ m et <0,22 μ m) mesurées avec les 3 techniques (méthode normalisée et les 2 systèmes UV-vis) sont comprises entre 410 mg/L et 3,1 mg/L pour les eaux d'entrée, et entre 33 mg/L et <2,0 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 Feyssine 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 physiques des 8 échantillons.

1.2.3 Demande Chimique en Oxygène (DCO)

Les concentrations en DCO mesurées dans les différentes fractions physiques 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 physiques mesurées avec les 3 méthodes sont comprises entre 605 mg/L et 71 mg/L pour les eaux d'entrée, et entre 79 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 μ m à 5 μ m. Pour les fractions de 0,7 μ m à 0.22 μ m, les concentrations en DCO sont similaires. Un seuil de coupure net est observé lors du passage de la fraction 5 μ m à 0,7 μ m. 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.

1.2.4 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 analysées 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 et mesurées par les 3 méthodes sont comprises entre 222 mg/L et 26 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 μ m à 5 μ m. Pour les fractions de 0,7 μ m à 0.22 μ m, les concentrations en COT sont similaires. Un seuil de coupure net est observé lors du passage de la fraction 5 μ m à 0,7 μ m. Pour les eaux de sortie, 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.

1.2.5 Nitrates (N-NO₃)

Les concentrations en N-NO3 mesurées dans les différentes fractions physiques 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 mesurées par les 3 méthodes 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.

1.2.6 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 physiques avec le système Pastel Uviline. Les résultats sont présentés dans la Figure 9 et le tableau 4.

Les concentrations en DBO5 des différentes fractions physiques sont comprises entre 334 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 μ m à 5 μ m. Pour les fractions de 0,7 μ m à 0.22 μ m, les concentrations en DBO5 sont similaires. Un seuil de coupure net est observé lors du passage de la fraction 5 μ m à 0,7 μ m. Pour les eaux de sortie, les concentrations en DBO5 mesurées dans les 7 fractions sont constantes (13 mgO₂/L pour les eaux de la Feyssine 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 physiques des 8 échantillons. La sonde spetro::lyser 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).

fraction	DBO5	DBO21
	mgO ₂ /L	mgO ₂ /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

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

1.2.7 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 rations DCO/COT sont compris entre 2,6 et 3,2 ; et les rations 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 (19,3 mgN/L avec la mesure de laboratoire) que celles de la Feyssine (3,2 mgN/L avec la mesure de laboratoire).

1.2.8 Caractérisation physico-chimique des fractions physiques

1.2.9 Granulométrie

La granulométrie des fractions brutes, <50 μ m et <11 μ m 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 (obscuration 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 μ m, 40-60 μ m et 200 μ m (Figure 10). L'échantillon de la station de la Feyssine prélevé l'après-midi (FE-3) est légèrement différent des autres échantillons dans le sens où le mode à 50-60 μ m est plus important que celui à 20 μ m. Les distributions granulométriques des fractions <50 μ m des échantillons des stations de la Feyssine et de Dommartin sont assez similaires avec la présence des deux modes à 20 μ m et 40 μ m. Enfin, les distributions granulométriques des fractions <11 μ m 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 μ m.

1.2.10 Spectres UV-vis

Les spectres UV-vis de toutes les fractions physiques ont été acquis avec la sonde spetro::lyser (pour rappel, il n'a pas été possible de récupérer les spectres du système Pastel Uviline). 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 résiduaires (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 $\mu m,$ <50 μm et <11 μm ;
- fraction <5µm ;
- fractions <0,7 μm , <0,45 μm et < 0,22 $\mu m.$

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 μ m 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 μ m.

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 physiques. Ceci suggère que la majorité des composés absorbant dans le spectre UV-vis sont de tailles inférieures à 0,22 µm.



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

1.3 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 estimer les concentrations en MES, N-NO3, DCO, COT et DBO (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, dessablage 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 en prenant en compte les caractéristiques globales des eaux. 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 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 concentrations 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 mesurées 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-

vis 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 physiques d'un échantillon donné (les ions nitrates sont exclusivement présents 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 est très limitée (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.

1.4 SIGNATURE DES FRACTIONS COLLOÏDALES ET PARTICULAIRES

1.4.1 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-vis 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 physiques qui faisaient apparaitre 3 groupes de spectres (Figure 11), les signatures spectrales des fractions 11-2000 μ m, 0,7-11 μ m et <0,7 μ m ont été calculées respectivement comme les différences d'absorbance entre les spectres de la fraction brute et de la fraction <11 μ m, les différences d'absorbance des fractions <11 μ m et 0,7 μ m, et comme l'absorbance de la fraction <0,7 μ m (Figure 15). Pour la fraction 11-2000 μ m, 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 μ m, 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-vis des échantillons d'entrées de STEP dans 3 fractions (11-2000 μ m, 1-11 μ m et <1 μ 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 µm. Cet épaulement est beaucoup plus visible pour les 4 échantillons dans les fractions 0,7-11 µm (Figure 15b) et <0,7 µm (Figure 15c) ce qui suggère que les tensio-actifs sont présents dans la fraction dissoute <0,7 µm 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 µm. De plus, un second épaulement est observable autour de 250-300 nm sur les spectres des fractions 0,7-11 µm (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 µm.

Cet épaulement typique vers 250-350 nm est aussi retrouvé dans la fraction <0,7 μ 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 μ m ce qui peut indiquer que les tensio-actifs sont principalement adsorbés sur les colloïdes/particules de la fraction 0,7-11 μ m. 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.

1.4.2 Compensation spectrale de la turbidité

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-vis 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-vis compensés de la turbidité par la sonde spectro::lyser comparés aux spectres non compensés mesurés dans les fractions <2000 μ m, <5 μ m et <1 μ m.

La comparaison avec les spectres mesurés dans les autres fractions physiques montre bien que les spectres compensés de la turbidité sont d'allure similaire aux spectres mesurés dans les fractions <0,7 μ m (Figure 16) : ils reproduisent bien les niveaux d'absorbance ainsi que l'épaulement observé entre 250 et 300 nm caractéristique des matières organiques 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-actifs : les spectres compensés font apparaitre un épaulement alors qu'il est très faible pour les spectres des fractions dissoutes <0,7 μ m. 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 spectres de la fraction <2000 µlm avant et après compensation de la turbidité.

1.5 MISE EN EVIDENCE DE LA VARIATION DE NATURE DE LA MATIERE ORGANIQUE AU TRAVERS DE L'ANALYSE DES SPECTRES UV-VIS

1.5.1 Analyse globale des spectres

Afin de comparer globalement l'allure des spectres et pouvoir regrouper les différentes fractions physiques 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 physiques produites à partir des différents échantillons. De plus, pour simplifier cette analyse, les fractions <0.45 µm et <0.22 µm n'ont pas été incluses car elles sont similaires à la fraction <0,7 µm pour tous les échantillons (Figure 11). Les résultats de l'ACP indiquent que près de 97% de la variabilité des spectres est expliqué par une composante. La carte factorielle des individus (c.a.d. des différentes fractions physiques) suivant les deux composantes les plus importantes (CP1 et CP2) fait apparaitre 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 µm 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 μ m et <50 μ m) se situent à gauche de la carte factorielle (valeurs de CP1 les plus faibles) et les fractions les plus petites (<5 μ m) se situent à droite de la carte factorielle, proches des fractions <0,7 μ m). Il existe toutefois quelques exceptions : i) les fractions <2000 μ m, 50 μ m et 11 μ m de l'échantillon FE1 sont regroupés et sont proches des fractions <5 μ m des autres échantillons, et ii) la fraction <2000 μm de l'échantillon DE3 se situe entre la fraction <2000 μm de l'échantillon FE1 et celles des autres échantillons.



Figure 18 : Carte factorielle des individus (pour les fractions <0,7 μ m, <5 μ m, <11 μ m, <50 μ m et <2000 μ 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 physiques 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 μ m et <0,7 μ m) et les cercles rouges rassemblent les fractions les plus grosses (<2000 μ m, <50 μ m et <11 μ m).

L'étude de cette carte factorielle montre que la grande variabilité des spectres étudiés est principalement due au seuil de séparation des fractions physiques, c.a.d. à la taille des particules et des colloïdes. Les fractions physiques sont classées par ordre de taille suivant la CP1. Ceci suggère que la fraction particulaire de l'échantillon FE1, et à moindre mesure celle de 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 μ 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 μ m des eaux d'entrée de station (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 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.

Finalement, une comparaison globale des spectres par une ACP montre clairement les différences en termes de MES et nitrates, deux des paramètres que les sondes de terrain permettent d'analyser en se basant sur l'analyse des spectres. Autrement dit, les variations de ces deux paramètres influencent fortement les spectres UV-vis (visible sur les CP1 et CP2). L'amplitude de variations des teneurs en MES dans les différentes fractions physiques est de l'ordre de 200 alors qu'il est de 45 pour les nitrates et entre 25 et 35 pour les autres paramètres (COT, DCO, DBO)

L'analyse des vecteurs propres des autres CP peuvent aussi donner quelques informations intéressantes sur les variations des spectres (Figure 19). Ainsi, la CP3 est caractérisée par une variation autour de 230-320 nm, longueurs d'onde caractéristiques de la matière organique. La CP6 est caractérisée par des variations autour de 225 nm (mais aussi entre 360 et 460 nm), qui pourraient être attribuées aux tensioactifs.



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

L'intérêt de ce traitement statistique est d'identifier les longueurs d'onde ou plage de longueur d'onde pour lesquelles les spectres UV-vis des différents échantillons ou fractions sont variables puis d'essayer de les corréler à un paramètre caractéristique de la matière organique. Pour l'instant, la plupart des paramètres testés sont des concentrations mesurées par des méthodes normalisées de laboratoire comme les concentrations en DCO ou COT. Mais il serait intéressant de mettre en relation ces variations de longueurs d'onde avec d'autres caractéristiques permettant de qualifier la MO comme le rapport DCO/DBO qui renseigne sur la biodégradabilité de la MO, le rapport DCO/COT qui peut apporter des informations globales sur l'état d'oxydation de la MO et sur sa disponibilité comme source d'énergie (Qasim et Chiang, 1994). Avec le jeu de données de cette étude préliminaire, il n'a pas été possible de mettre en relation ces ratios (DCO/DBO ou DCO/COT) avec des variations spectrales. Une étude basée sur plus d'échantillons et couplée à des analyses de matière organique permettant de multiplier les informations sur la nature de la matière organique (par exemple fluorescence 3D et chromatographie d'exclusion stérique, spectroscopie infra-rouge...) permettrait d'aller plus loin dans ces interprétations. Ceci sera proposé dans les perspectives de ce rapport.

1.5.2 Interprétation d'indicateurs spécifiques basés sur les spectres

1.5.3 Indice SUVA

L'indice SUVA (pour Specific UV Absorbance) est couramment utilisé pour caractériser le degré d'aromaticité de la MO (Croue et al., 2003), c.à.d. la proportion d'atomes de carbones conjugués (carbones comportant des doubles liaisons C=C comme dans les cycles aromatiques ou les fonctions alcènes) par rapport à la totalité de carbone présent dans l'échantillon. Cet indice est 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 physiques (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 (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 moyenner 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.

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

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

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 physiques 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-vis. 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-viss (ces étalonnages différents sont généralement proposés par les constructeurs).

1.5.4 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.à.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, 2015).

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

- rapport d'absorbances 250/365 nm : ce rapport tend à diminuer avec l'augmentation de la taille des molécules et des macromolécules organiques (c.à.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).

	250/365	465/665	S 275-295	S _R		250/365	465/665	S 275-295	S _R
FE1-2000	2.37	1.68	0.0086	1.48	DE1-2000	2.12	1.47	0.0083	2.42
FE1-50	2.35	1.67	0.0086	1.50	DE1-50	2.28	1.56	0.0088	2.27
FE1-11	2.44	1.75	0.0089	1.44	DE1-11	2.66	1.76	0.0098	2.03
FE1-5	2.71	2.00	0.0096	1.30	DE1-5	3.14	2.03	0.0108	1.88
FE1-0,7	3.33	2.23	0.0095	0.89	DE1-0,7	5.26	2.63	0.0133	1.72
FE1-0,45	3.42	2.33	0.0096	0.84	DE1-0,45	5.83	3.13	0.0144	1.74
FE1-0,22	3.39	2.40	0.0094	0.84	DE1-0,22	5.89	3.09	0.0146	1.77
FE2-2000	2.17	1.51	0.0079	1.72	DE2-2000	2.10	1.51	0.0082	2.20
FE2-50	2.22	1.55	0.0081	1.71	DE2-50	2.18	1.56	0.0084	2.11
FE2-11	2.41	1.68	0.0087	1.59	DE2-11	2.32	1.67	0.0089	1.99
FE2-5	2.84	1.96	0.0099	1.41	DE2-5	2.76	1.98	0.0103	1.86
FE2-0,7	3.81	2.18	0.0108	1.05	DE2-0,7	4.27	2.55	0.0132	1.72
FE2-0,45	3.96	2.32	0.0108	0.99	DE2-0,45	4.59	3.00	0.0135	1.69
FE2-0,22	4.00	2.39	0.0108	0.98	DE2-0,22	4.63	3.06	0.0136	1.69
FE3-2000	2.00	1.43	0.0085	2.35	DE3-2000	2.19	1.53	0.0085	2.13
FS4-2000	2.71	2.03	0.0063	0.59	DS4-2000	2.93	2.16	0.0057	0.48
FS4-50	2.76	2.10	0.0065	0.58	DS4-50	2.88	1.84	0.0056	0.50
FS4-11	2.82	2.29	0.0066	0.57	DS4-11	2.61	1.44	0.0052	0.55
FS4-5	2.84	2.27	0.0067	0.57	DS4-5	2.92	2.13	0.0056	0.48
FS4-0,7	2.85	2.25	0.0067	0.56	DS4-0,7	2.94	2.14	0.0056	0.46
FS4-0,45	2.84	2.30	0.0067	0.57	DS4-0,45	2.95	2.32	0.0056	0.47
FS4-0,22	2.83	2.20	0.0067	0.57	DS4-0,22	2.95	2.29	0.0055	0.46

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).

Les rapports d'absorbances 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 physiques (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 μ m, <0,45 μ m et 0,22 μ m, 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 μ m et 0,22 μ m ; 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 physiques 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 μ m, 50 μ m et 11 μ m 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 physiques, 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 μ m, 50 μ m et 11 μ 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 μ m, <0.45 μ m et <0.22 μ m des eaux d'entrée de station, il existe une corrélation positive entre le rapport des pentes spectrales et le rapport des pentes spectrales et le rapport des pentes spectrales et le rapport des pentes spectrales 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 μ m (losange bleu) sont différenciés des fractions >5 μ 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 μ m que dans les fractions dissoutes <1 μ 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).

1.6 CONCLUSION INTERMEDIAIRE DES EXPERIMENTATIONS PRELIMINAIRES SUR LE FRACTIONNEMENT D'EAUX RESIDUAIRES

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-vis 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 différentes (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 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 semble aussi jouer un rôle dans l'absorbance induite 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 physiques : 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 et ils évoluent 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 et d'humification. Par exemple, les rapports d'absorbances 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 dont la chromatographie d'exclusion stérique (HPSEC) ou la 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 particules. La concentration en nitrate apparait 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-vis 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-vis 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 eux naturelles (rivières, tourbières...). En particulier, il serait intéressant d'exploiter les spectres UV-vis 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 (HPSEC), 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-vis déjà mise en évidence avec des caractéristiques de la MO. Les analyses statistiques 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.

2. <u>ETUDE DE LA VARIABILITE SPECTRALE DE MATIERE OGANIQUE</u> <u>DISSOUTE D'EAUX RESIDUAIRES</u>

Dans la première partie, nous avons vu qu'il était possible de différencier des échantillons d'eaux résiduaires à partir des données de l'ensemble des spectres (absorbances mesurées entre 200 et 800 nm) ou à partir d'indicateurs spécifiques extraits des spectres (rapports d'absorbance ou pentes spectrales). Les paramètres permettant de discriminer les échantillons entre eux sont principalement basés sur les fractions étudiées (présence de particules ou non) et sur certaines caractéristiques de la MOD (aromaticité, taille moyenne des molécules organiques). Nous allons maintenant étudier la variabilité des signatures spectrales (sur l'ensemble du spectre ou à partir d'indicateurs) obtenues sur des eaux résiduaires. L'objectif est de savoir s'il est possible de relier la variabilité des mpreintes à une typologie particulière de MOD (c.à.d. un classement particulier de MOD).

2.1 CONSTRUCTION D'UNE BASE DE DONNEES DE CARACTERISATION DE LA MATIERE ORGANIQUE D'EAUX RESIDUAIRES BRUTES NON TRAITEES ET TRAITEES

La variabilité de la qualité de la MOD d'eaux résiduaires brutes non traitées et d'eaux usées traitées est étudiée au travers de la création d'une banque d'échantillons prenant en compte différents types de STEU qui diffèrent par le type et la capacité de traitement. La variabilité temporelle de la qualité de la MOD a aussi été étudiée sur quelques STEU. Ainsi, entre avril et mai 2018, 63 échantillons ont été collectées sur 9 STEU différentes (Tableau 7) traitant principalement des eaux usées domestiques : 4 filtres plantés de roseaux (FPR), 3 stations de traitement par boue activée (BA) et 2 stations de traitement par biofiltre (BF). De plus, des zones de rejets végétalisées (ZRV) réceptionnant les eaux traitées de 3 de ces 6 stations ont été échantillonnées. Les échantillons sont différenciés selon 2 critères principaux :

 - en fonction du niveau de qualité le long de la filière : entrée STEU, sortie de traitement primaire (type décantation primaire) ou sortie de traitement primaire poussé (type sortie de 1^{er} étage de FPR), sortie de STEU, sortie de ZRV ;

- en fonction du type de traitement : FPR, BA ou BF.

A ces échantillons d'eaux usées brutes et traitées, 4 échantillons d'eaux de rivières ont été ajoutés : 3 échantillons prélevés dans le Gier à Givors, et un échantillon prélevé dans la Dore à Vertolaye.

Type de traitement ou d'eau	Code station	Code Capacité de dat ation traitement (en EH) prélèv		Niveau de qualité	Code échantillon
			03/04/2017	entrée STEU	BA#1-a-E
	BA#1	15000		sortie STEU	BA#1-a-S
				sortie ZRV	BA#1-a-Z
			15/05/2017	entrée STEU	BA#2-a-E
				sortie STEU	BA#2-a-S
				sortie sol	BA#2-a-Z
			28/03/2018	entrée STEU	BA#2-b-E
	BA#2	2000		sortie STEU	BA#2-b-S
				sortie sol	BA#2-b-Z
				entrée STEU	BA#2-c-E
			04/06/2018	sortie STEU	BA#2-c-S
				sortie sol	BA#2-c-Z
		300000	16/05/2017	entrée STEU	BA#3-a-E
(D				sortie traitement primaire	BA#3-a-P
vé				sortie STEU	BA#3-a-S
cti			03/04/2018	entrée STEU	BA#3-b-E
ä	BA#3			sortie traitement primaire	BA#3-b-P
ne				sortie STEU	BA#3-b-S
Bo			10/04/2018	entrée STEU	BA#3-c-E
				sortie traitement primaire	BA#3-c-P
				sortie STEU	BA#3-c-S
			17/04/2018	entrée STEU	BA#3-d-E
				sortie traitement primaire	BA#3-d-P
				sortie STEU	BA#3-d-S
			02/05/2018 16/05/2018	entrée STEU	BA#3-e-E
				sortie traitement primaire	BA#3-e-P
				sortie STEU	BA#3-e-S
				entrée STEU	BA#3-f-E
				sortie traitement primaire	BA#3-f-P
				sortie STEU	BA#3-f-S
			05/06/2018	entrée STEU	BA#3-g-E
				sortie traitement primaire	BA#3-g-P
				sortie STEU	BA#3-g-S

Tableau 7 : Liste des échantillons collectés dans les 9 stations de traitement d'eaux usées (type de traitement et capacité de traitement), les zones de rejets végétalisées et les rivières. Le niveau de qualité et le code échantillon sont indiqués pour chaque prélèvement.

Type de traitement ou d'eau	Code station	Capacité de traitement (en EH)	date de prélèvement	Niveau de qualité	Code échantillon
iltre				entrée STEU	BF#1-a-E
				sortie STEU	BF#1-a-S1
	BF#1	410000	12/04/2017	sortie STEU	BF#1-a-S2
				sortie ZRV	BF#1-a-Z1
iof				sortie ZRV	BF#1-a-Z2
B			19/04/2017	entrée STEU	BF#2-a-E
	BF#2	30000		sortie traitement primaire	BF#2-a-P
				sortie STEU	BF#2-a-S
				entrée STEU	FPR#1-a-E
			16/03/2017	sortie 1er étage	FPR#1-a-P+
	EDD#1	750		sortie STEU	FPR#1-a-S
×	FPK#1	750	10/04/2017	entrée STEU	FPR#1-b-E
ine				sortie 1er étage	FPR#1-b-P+
se				sortie STEU	FPR#1-b-S
2	FPR#2	4500	12/04/2018 07/06/2018	entrée STEU	FPR#2-a-E
de				sortie 1er étage	FPR#2-a-P+
ŝ				sortie STEU	FPR#2-a-S
nté				entrée STEU	FPR#2-b-E
lar				sortie 1er étage	FPR#2-b-P+
s p				sortie STEU	FPR#2-b-S
e.	FPR#3	385		entrée STEU	FPR#3-a-E
i ii			19/04/2018	sortie 1er étage	FPR#3-a-P+
				sortie STEU	FPR#3-a-S
	FPR#4	500	16/05/2018	entrée STEU	FPR#4-a-E
				sortie 1er étage	FPR#4-a-P+
				sortie STEU	FPR#4-a-S
ère		-	11/04/2018	rivière	R#1-a
	R#1		25/04/2018	rivière	R#1-b
kivi –			23/05/2018	rivière	R#1-c
~	R#2	-	28/05/2018	rivière	R#2-a

Les échantillons pour l'analyse de la MOD ont été prélevés dans des bouteilles en verre. Les eaux ont ensuite été filtrées sur des filtres de porosité 0,7 µm en fibre de verre (GF/F, Whatman) préalablement décontaminés d'éventuelles traces de carbone par pyrolyse (2h à 500°C). Les filtrats sont récupérés dans des tubes en verre préalablement nettoyés et stockés au frigo à 4°C. Les échantillons pour la caractérisation globale des eaux (MES, DCO, DBO, anions et cations) ont été prélevés dans des flacons en polypropylène (PP) puis analysés comme indiqué dans le Tableau 3.

Différents types d'analyses pour la caractérisation de la MOD ont été réalisés sur les échantillons filtrés à 0,45 μ m :

- les spectres UV-vis ont été acquis au moyen d'un spectrophotomètre de laboratoire (Cary100, Agilent) ;

- les teneurs en DCO ont été mesurées en laboratoire, selon le protocole de la norme NF T 90-101 ;

- les teneurs en COD ont été mesurées en laboratoire grâce un analyseur de carbone par oxydation thermique (Analytik Jena), selon le protocole de la norme NF EN 1484 ;

- la répartition en taille des molécules organiques a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique avec une détection UV à barrette de diode (HPSEC-PDA). Cette technique permet de séparer physiquement les molécules organiques en fonction de leur taille ou poids moléculaire grâce à des colonnes chromatographiques spécifiques (e.g. Ho et al., 2013 ; Szalbo et al., 2016). Ainsi, les molécules les plus petites sont plus retenues dans les pores de la colonne de séparation que les plus grosses molécules. Un étalonnage permet de convertir les temps de rétention en poids moléculaire. Finalement, le système et colonnes utilisés dans cette étude ont permis une séparation effective des molécules pour une gamme de poids moléculaire allant de 100Da à 70kDa (100 Da équivaut à une molécule de 100 g/mol). Après séparation, les molécules organiques sont détectées à l'aide d'une barrette de diode : les spectres UV de 200 à 400 nm sont acquis en continu. Il est alors possible de récupérer des données 3D avec une valeur d'absorbance pour chaque couple temps de rétention et longueur d'onde d'absorption.

2.2 DESCRIPTION DE LA BASE DE DONNEES

2.2.1 Teneurs en COD et DCO

Les concentrations en COD des eaux résiduaires échantillonnées varient entre 20,5 et 175 mg/L pour les eaux d'entrées de STEU, entre 4,8 mg/L et 21,6 mg/L pour les eaux de sorties de STEU et sont inférieures à 9 mg/L pour les eaux de sorties de ZRV. Les concentrations en COD des eaux de sorties de traitements primaires ou de traitements primaires poussés se situent généralement entre les valeurs des eaux d'entrée et de sortie de chaque STEU, excepté pour 3 échantillons prélevés dans la station BA#3 et un échantillon prélevé dans la station FPR#1 (Figure 23). Les concentrations en COD des 4 eaux de rivières sont comprises entre 3,6 et 5,8 mg/L.

Les concentrations en DCO filtrée des eaux résiduaires échantillonnées varient entre 68 et 353 mgO₂/L pour les eaux d'entrées de STEU, entre la limite de quantification (20 mgO₂/L) et 47 mgO₂/L pour les eaux de sorties de STEU et sont inférieures à 24 mgO₂/L pour les eaux de sorties de ZRV. Les concentrations en DCO des eaux de sorties de traitements primaires poussés se situent généralement entre les valeurs des eaux d'entrée et de sortie de chaque STEP, excepté pour 2 échantillons prélevés dans la station BA#3 et un échantillon prélevé dans la station FPR#1 (Figure 23). Les valeurs de DCO des 4 eaux de rivières sont inférieures à la limite de quantification (< 20 mgO₂/L).



Figure 23 : Concentrations en COD (en haut) et DCO (en bas) mesurées dans les échantillons d'eau prélevés dans les 9 STEU, les ZRV et les deux rivières. Les barres non remplies correspondent à des valeurs de DCO inférieures à la limite de quantification (LQ), soit < 20 mgO₂/L.

Les concentrations en DCO et COD sont généralement bien corrélées comme le montre la Figure 24a. Cependant, le rapport des concentrations en DCO sur COD varie fortement sur l'ensemble des échantillons (de 1,9 à 4,5). Pour les eaux d'entrées de STEP, ce rapport varie de 2,0 à 4,0. Une faible corrélation est observée entre le rapport DCO/COD et les concentrations en DCO ou COD, même si une tendance à la diminution de ce rapport est observée quand les concentrations en COD augmentent (Figure 24b). Ce résultat montre bien, que les concentrations en COD et en DCO ne quantifient pas tout à fait les mêmes choses ; si le COD mesure bien la quantité de carbone organique total de l'échantillon filtré, la DCO mesure la quantité de matière oxydable chimiquement : certains composés inorganiques sont inclus dans la DCO comme les ions nitrites alors que certaines molécules organiques très réfractaires ne sont pas prises en compte. En partant de l'hypothèse que la totalité de la matière organique est thermiquement oxydée lors de la mesure du COD, le rapport des concentrations DCO/COD pourrait être un indicateur de la fraction oxydable de la matière organique. Cependant, il faut faire attention aux interprétations erronées si l'échantillon contient des concentrations non négligeables en ions nitrites ou chlorures.



Figure 24 : a) Concentrations en COD en fonction des concentrations en DCO pour l'ensemble des échantillons d'eaux résiduaires. b) Valeur du rapport des concentrations en DCO sur COD en fonction des concentrations en COD pour les eaux d'entrées de STEU échantillonnées.

2.2.2 Description des spectres UV-vis

Les spectres UV-vis des échantillons filtrés sont présentés dans la Figure 25. Ils sont regroupés par stations pour permettre une meilleure comparaison en fonction des niveaux de concentrations en COD qui diminuent le long des traitements. L'allure générale des spectres est marquée par :

- une décroissance générale de l'absorbance avec la longueur d'onde : l'absorbance tend vers une valeur nulle indiquant l'absence de particules ;

- un maximum vers 200-220 nm plus ou moins prononcé en fonction des teneurs en nitrates. En effet, les nitrates absorbent la lumière autour de 200 nm. La présence d'ions nitrates en grande quantité (concentrations supérieures à 20 mgN/L) en sortie des FPR #1, #3 et #4 impacte fortement l'allure des spectres qui présentent l'allure d'un plateau jusqu'à des longueurs d'onde de 225 nm (Figure 25) ;

- une ou deux inflexions situées aux alentours de 230 nm et de 250-280 nm et qui sont attribuées à la présence de MOD. Les amplitudes de ces inflexions tendent à diminuer le long du traitement des eaux ce qui s'explique par le traitement du carbone et la diminution des teneurs en COD de l'entrée des STEU vers la sortie et les ZRV.



Figure 25 : Spectres UV-vis des 4 eaux de rivières prélevées dans le Gier et la Dore et des 59 échantillons d'eaux résiduaires prélevés dans les 9 STEU et les ZRV.

Les indicateurs estimés dans la première partie de cette étude à partir des spectres UV-vis ont été calculés à partir des 63 spectres UV-vis (Tableau 8). Seul le rapport des longueurs d'ondes 465 sur 665 nm n'a pas été calculé : les absorbances à 465 nm et 665 nm de ces échantillons d'eaux résiduaires filtrées à 0,45 µm sont dans le bruit de fond (proche de 0) ce qui montre bien l'absence de particules ou gros colloïdes. Le rapport d'absorbance est alors très variable,

dépendant seulement du bruit de fond et ne permet donc pas de caractériser la matière organique de ces échantillons filtrés.

Tableau 8 : Indicateurs issus des spectres UV-vis des 63 eaux résiduaires et de rivières filtrées : rapport d'absorbances entre 250 et 365 nm (E2:E3), SUVA, pentes spectrales entre 275 et 295 nm (S₂₇₅₋₂₉₅ ou S1), pentes spectrales entre 350 et 400 nm (S₃₅₀₋₄₀₀ ou S2) et rapports des pentes spectrales S₂₇₅₋₂₉₅ sur S₃₅₀₋₄₀₀ (S_R). Indicateurs issus des spectres à 227 nm obtenus après séparation par chromatographie d'exclusion stérique (HPSEC-PDA) : masses moléculaires moyennes en nombre (Mn) et en masse (Mw).

Code station	Niveau de qualité	Code échantillon	E2:E3 rapport 250/365	SUVA (L/m/mgC)	S ₂₇₅₋₂₉₅ ou S1 (1/nm)	S ₃₅₀₋₄₀₀ ou S2 (1/nm)	rapport pentes S _R	Mn (Da)	Mw (Da)
BA#1	entrée STEU	BA#1-a-E	6.6	0.8	0.017	0.011	1.48	1358	3913
BA#1	sortie STEU	BA#1-a-S	6.2	2.0	0.017	0.013	1.27	1757	4137
BA#1	sortie ZRV	BA#1-a-Z	6.6	2.1	0.017	0.013	1.26	2007	4945
BA#2	entrée STEU	BA#2-a-E	5.5	1.1	0.017	0.012	1.37	1521	4329
BA#2	sortie STEU	BA#2-a-S	5.5	1.8	0.016	0.012	1.41	1775	5242
BA#2	sortie sol	BA#2-a-Z	9.3	2.8	0.018	0.021	0.86	1921	3773
BA#2	entrée STEU	BA#2-b-E	8.2	0.7	0.012	0.013	0.97	1600	5998
BA#2	sortie STEU	BA#2-b-S	5.5	2.1	0.017	0.012	1.41	2167	4432
BA#2	sortie sol	BA#2-b-Z	10.6	3.5	0.013	0.018	0.73	1651	3805
BA#2	entree SIEU	BA#2-C-E	4.6	1.3	0.016	0.009	1.72	1268	3188
BA#2	sortio sol	DA#2-0-3	4.0	2.3	0.016	0.012	1.55	1916	2409
DA#2	entrée STELL	BA#2-0-2	0.3 5.8	5.2	0.010	0.018	1.70	1203	3961
DA#3 RΔ#3	sortie traitement primaire	ΒΔ#3-a-P	4.6	1.5	0.015	0.011	1.70	1235	3791
BA#3	sortie STEU	BA#3-a-S	5.4	2.5	0.016	0.013	1.24	1861	3693
BA#3	entrée STEU	BA#3-b-E	7.3	0.9	0.015	0.012	1.32	1717	5972
BA#3	sortie traitement primaire	BA#3-b-P	6.7	1.0	0.018	0.012	1.54	1552	5444
BA#3	sortie STEU	BA#3-b-S	5.2	2.3	0.016	0.012	1.32	1562	3912
BA#3	entrée STEU	BA#3-c-E	7.6	1.0	0.015	0.013	1.21	1678	4776
BA#3	sortie traitement primaire	BA#3-c-P	7.7	1.0	0.016	0.014	1.11	2084	5727
BA#3	sortie STEU	BA#3-c-S	5.6	2.0	0.017	0.013	1.30	1446	3694
BA#3	entrée STEU	BA#3-d-E	8.1	0.7	0.018	0.012	1.54	1543	4791
BA#3	sortie traitement primaire	BA#3-d-P	7.0	0.7	0.019	0.011	1.72	1587	5760
BA#3	sortie STEU	BA#3-d-S	5.4	1.7	0.016	0.013	1.22	1267	4211
BA#3	entrée STEU	BA#3-e-E	7.0	0.8	0.019	0.012	1.50	1549	4891
BA#3	sortie traitement primaire	BA#3-e-P	7.3	0.5	0.018	0.012	1.51	1533	4467
BA#3	sortie STEU	BA#3-e-S	5.6	1.9	0.016	0.013	1.20	1/00	4310
BA#3	entree SIEO	BA#3-T-E	7.8	0.9	0.012	0.013	0.97	1/00	4310
BA#3	sortie STELL	BA#3-1-P	7.9	2.4	0.018	0.013	1.17	13/0	3077
BA#3	entrée STEU	BA#3-r-5	7.0	0.9	0.016	0.014	1.31	1345	4061
BA#3	sortie traitement primaire	BA#3-g-P	7.2	0.7	0.010	0.011	1.50	1311	3417
BA#3	sortie STEU	BA#3-g-S	6.5	2.2	0.019	0.012	1.58	1493	2933
BF#1	entrée STEU	BF#1-a-E	7.0	1.0	0.018	0.013	1.45	1390	3745
BF#1	sortie STEU	BF#1-a-S1	5.9	1.3	0.017	0.015	1.12	2052	3254
BF#1	sortie STEU	BF#1-a-S2	8.0	2.0	0.008	0.017	0.51	1661	3127
BF#1	sortie ZRV	BF#1-a-Z1	7.3	2.1	0.008	0.016	0.51	1751	3304
BF#1	sortie ZRV	BF#1-a-Z2	7.7	2.4	0.008	0.017	0.50	1680	3455
BF#2	entrée STEU	BF#2-a-E	7.7	0.8	0.017	0.012	1.38	1358	6603
BF#2	sortie traitement primaire	BF#2-a-P	9.3	0.9	0.016	0.015	1.03	1135	2802
BF#2	sortie STEU	BF#2-a-S	6.2	1.5	0.015	0.014	1.04	1286	2359
FPR#1	entrée STEU	FPR#1-a-E	7.3	0.8	0.011	0.010	1.15	1215	3520
FPR#1	sortie 1er étage	FPR#1-a-P+	3.3	1.0	0.015	0.007	2.28	1345	4285
FPK#1	sortie STEU	FPR#1-a-5	4.0	1.9	0.013	0.012	1.05	1/34	3229
FPK#1 EDD#1	sortie 1er étage	EDD#1-P-E	9.4	1.9	0.021	0.013	1.59	1107	3160
FPR#1	sortie STELL	EPR#1-b-S	4.5	2.3	0.014	0.010	0.60	1884	3343
FPR#2	entrée STEU	FPR#2-2-F	4.5 8.2	11	0.015	0.014	1 09	1275	4645
FPR#2	sortie 1er étage	FPR#2-a-P+	7.5	1.8	0.015	0.015	1.07	1755	4251
FPR#2	sortie STEU	FPR#2-a-S	7.8	1.8	0.016	0.016	1.04	2003	5323
FPR#2	entrée STEU	FPR#2-b-E	5.8	1.2	0.019	0.011	1.68	1467	5098
FPR#2	sortie 1er étage	FPR#2-b-P+	5.9	1.8	0.015	0.014	1.06	1036	3648
FPR#2	sortie STEU	FPR#2-b-S	7.4	2.7	0.018	0.016	1.08	1749	3999
FPR#3	entrée STEU	FPR#3-a-E	7.1	1.2	0.018	0.013	1.32	1978	5098
FPR#3	sortie 1er étage	FPR#3-a-P+	7.9	1.6	0.014	0.016	0.85	2103	4182
FPR#3	sortie STEU	FPR#3-a-S	7.7	2.4	0.010	0.017	0.58	2141	4156
FPR#4	entrée STEU	FPR#4-a-E	7.4	0.4	0.016	0.015	1.08	2101	4841
FPR#4	sortie 1er étage	FPR#4-a-P+	7.0	2.3	0.018	0.016	1.11	2375	4559
FPR#4	sortie STEU	FPR#4-a-S	6.2	2.6	0.013	0.016	0.85	1736	3877
R#1	rivière	R#1-a	14.3	2.3	0.020	0.014	1.49	1743	5651
R#1	rivière	R#1-b	10.9	2.0	0.021	0.012	1.73	1963	3878
R#1	rivière	R#1-c	6.3	2.9	0.017	0.015	1.14	2240	5963
R#2	rivière	R#2-a	5.9	4.3	0.016	0.017	0.92	3045	7073

Les rapports des absorbances 250/365 nm (E2:E3) sont compris entre 3,3 et 14,3. Il est très difficile de pouvoir différencier des groupes de valeurs en fonction du niveau de qualité de l'eau (Figure 26). La même observation peut être faite pour les pentes spectrales S1 et S2 qui varient entre 0,007 et 0,021 m⁻¹, et les rapports des pentes spectrales S_R qui varient entre 0,5 et 2,3. Ces valeurs sont dans la même gamme que celles mesurées précédemment pour les eaux d'entrée et de sortie des STEU de la Feyssine et de Dommartin (Cf. chapitre 1.5.2.2). Seuls les indices SUVA présentent des différences significatives en fonction du niveau de la qualité des eaux. Les indices SUVA augmentent globalement de l'entrée de STEU vers la sortie : ils sont compris entre 0,4 et 1,5 L/m/mgC pour les eaux d'entrées de STEU et les eaux de sorties de traitement primaire, et entre 1,0 et 2,7 L/m/mgC pour les eaux de sortie de 1^{er} étage de FPR et les eaux de sorties de traitement secondaire des STEU. Cette évolution traduit une augmentation de l'aromaticité de la MOD le long du traitement qui pourrait être interprétée par un traitement, et donc une disparition, des molécules organiques pas ou peu aromatiques et/ou par la production biologique de molécules aromatiques (par exemple des substances polymériques extracellulaire, EPS). Il semble cohérent que les eaux de sortie de traitement primaire (prélevées pour la station BA#3) aient des valeurs de SUVA similaires aux eaux d'entrées de STEU car la MOD est peu traitée lors de ce procédé, même si des molécules organiques dissoutes peuvent floculer et coaguler (mécanismes favorisés dans le cas de décantation physico-chimiques avec ajouts d'agents coagulant-floculant, ce qui n'est pas le cas pour la Station BA#3). Il semble aussi cohérent que les eaux de sortie de 1^{er} étage de FPR possèdent des valeurs de SUVA similaires aux eaux de sortie de traitement secondaire, car outre la filtration des particules par ce 1^{er} étage, la MOD est déjà en partie traitée comme l'indique la forte diminution du COD et de la DCO filtrée généralement observée entre l'entrée et la sortie du 1^{er} étage des FPR (Figure 23 ; e.g. Kim et al., 2014). Enfin, les indices SUVA des eaux de ZRV (sorties de ZRV et sorties de sols) et des eaux de rivières sont significativement supérieurs aux eaux usées brutes et traitées.

Figure 26 : Valeurs des différents indicateurs issus des spectres UV-vis en fonction du niveau de qualité des eaux (E : entrée de STEU; P : sortie de traitement primaire; P+ : sortie de 1er étage de filtre planté de roseaux; S : sortie secondaire de STEU; Z : sortie de ZRV ou sortie d'eau de sol; R : eaux de rivière). Les données sont présentées sous forme de boîtes à moustache de Tukey. Les groupes qui n'ont aucune lettre en commun ont des moyennes significativement différentes (lettres au-dessus des boîtes issues d'une analyse ANOVA et du test de Tukey).

Deux indicateurs semblaient être corrélés à la taille globale des molécules organiques : le rapport des absorbance 253/365 nm et le rapport des pentes spectrales S_R . Les rapports d'absorbance 253/365 nm des 23 échantillons d'eaux résiduaires sont compris entre 2,8 et 13,1. Les 6 échantillons prélevés dans la première partie de cette étude (4 eaux brutes et 2 eaux traitées) possédaient des rapports d'absorbance 253/365 nm similaires mais situés dans la partie basse de cette fourchette (entre 2,8 et 5,8). Les rapports des pentes spectrales S_R des 23 échantillons d'eaux résiduaires sont compris entre 0,25 et 2,63. Le rapport S_R des 6 échantillons prélevés dans la première partie de cette étude fourchette (entre 0,47 et 1,74).

D'après la littérature, les pentes spectrales entre les longueurs d'onde 275 et 295 nm diminuent avec l'augmentation du caractère aromatique de la MOD (e.g. Li et al., 2014). Toutefois, aucune corrélation n'est observée entre ces deux indicateurs en prenant en compte l'ensemble des 63 échantillons de cette étude (Figure 27a). De même, le rapport des absorbances entre 250 et 365 nm et le rapport des pentes spectrales S_R sont sensés diminuer avec l'augmentation du poids moléculaire de la MOD (e.g. Peuravuori et Pihlaja, 1997 ; Helms et al., 2008). En prenant en compte l'ensemble des 63 échantillons de cette des 63 échantillons étudiés, aucune relation n'est

observée entre ces 2 indicateurs de taille globale des molécules organiques dissoutes (Figure 27b). Pourtant, une relation avait été observée pour les échantillons d'eaux d'entrées filtrés (seuil <1 μm) et les échantillons d'eaux de sorties des STEU de la Feyssine et de Dommartin (Figure 22).

Figure 27 : Relations entre a) l'indice SUVA et la pente spectrale entre 275 et 295 nm et entre b) le rapport des absorbances à 250 et 365 nm et le rapport des pentes spectrales S_R pour les 63 échantillons d'eaux résiduaires non traitées et traitées et d'eaux de rivières.

Les valeurs du rapport d'absorbances 250/365 nm diminuent généralement pour chaque STEU étudiée de l'entrée vers la sortie (Figure 28), ce qui pourrait se traduire par une augmentation globale du poids moléculaire moyen de la MOD le long du traitement des STEU. Ces résultats semblent indiquer que les indicateurs rapport d'absorbances 250/365 et rapport des pentes spectrales S_R semblent pouvoir être appliqués pour suivre l'évolution de la MOD dans une même eau mais que les valeurs prises comme telles sont difficilement applicables d'un site ou station à l'autre.

Figure 28 : Boite à moustache représentant les rapports entre les valeurs des rapports d'absorbances 250/365 nm (E2:E3) entre les sorties et entrées de chaque STEU. Un rapport <1 indique une diminution de E2:E3 le long du traitement.

2.3 INTERPRETATION DES DONNEES SPECTRALES

2.3.1 Comparaison des indicateurs UV-vis avec la distribution en taille de la MOD

L'ensemble des 63 échantillons a été analysé par chromatographie d'exclusion couplée à un détecteur UV à barrette de diode (HPSEC-PDA). Les résultats obtenus sont sous forme de matrice 3D avec une absorbance mesurée pour un couple temps de rétention, exprimé en poids moléculaire calculé après étalonnage (entre 250 Da et 70 kDa), et longueur d'onde (entre 200 et 400 nm). Il est à noter que l'étalonnage des temps de rétention en poids moléculaire est assez relatif, en effet les étalons utilisés sont des polymères qui ne sont pas représentatifs de la complexité de la MOD des eaux résiduaires et de rivières. Un exemple de résultat est présenté sur la Figure 29.

Figure 29 : Exemple de résultats de HPSEC-PDA sous la forme d'un graphique 3D et d'un graphique de surface montrant l'absorbance mesurée (en unité d'absorbance) en fonction du poids moléculaire (entre 100 Da et 70 kDa) et de la longueur d'onde d'absorbance (entre 210 et 300 nm). A partir de ce jeu de données, 2 spectres UV-vis ont été extraits aux longueurs d'ondes 227 nm et 254 nm.

Sur l'exemple-ci-dessus, il est possible de voir que les absorbances maximales sont observées pour les longueurs d'ondes proches de 210 nm. Ce résultat est cohérent avec l'allure globale des spectres UV-vis dont l'absorbance décroit de 200 nm à 800 nm. L'information supplémentaire obtenue avec l'analyse HPSEC-PDA est la taille des molécules organiques. A 227 nm par exemple, on observe une répartition globale entre 0,1 kDa et 10 kDa et une petite population de molécules comprise entre 20 et 30 kDa. Ce spectre comporte aussi plusieurs maximums d'absorbances aux alentours de 0,3 kDa, 1 kDa et 3 kDa.

La Figure 30 présente les distributions de taille de la MOD à une longueur d'onde de 227 nm pour les 4 eaux de rivières prélevées dans le Gier et la Dore et les 59 échantillons d'eaux résiduaires prélevés dans les 9 STEU et ZRV (spectres regroupés par station). La longueur d'onde de 227 nm a été retenue car les composés analysés présentent une absorbance élevée et donc une meilleure sensibilité. Les allures des chromatogrammes sont assez variables d'une station à une autre pour un même niveau de qualité mais aussi pour un même niveau de qualité d'une STEU à des dates différentes (par ex. STEU BA#3). Cependant, certaines similitudes peuvent être relevées :

- présence d'un maximum important pour certains échantillons pour les très faibles poids moléculaires. Comme l'échelle des poids moléculaires est assez relative, ce maximum qui se situe vers quelques centaines de Dalton pourrait être attribué aux nitrates (comme pour les spectres UV-vis) dont le poids moléculaire est de 62 Da.

 - un massif continu de taille allant jusqu'à 10-20 kDa. Un ou plusieurs maximums locaux peuvent être observés dans ce massif. Pour beaucoup d'échantillons, les absorbances maximales (hormis le pic attribué aux nitrates) sont observées pour des molécules de taille supérieure à 1 kDa (typiquement 2 kDa ou 5 kDa).

 les eaux usées brutes non traitées présentent un maximum d'absorbance assez faible mais quasi systématique vers 25-30 kDa. Ce pic disparait pour toutes les eaux traitées et n'apparait pas dans les chromatogrammes des eaux de rivières. Ces macromolécules pourraient être constituées majoritairement de protéines (Her et al., 2003) qui semblent donc facilement dégradées quel que soit le type de traitement (boue activée, biofiltre, FPR).

Figure 30 : Distribution en taille des molécules organiques absorbant à 227 nm des 63 échantillons d'eaux résiduaires prélevés en STEU et en ZRV. Les graphiques ont été classés par STEU.

Pour chaque STEU, l'absorbance mesurée à 227 nm diminue globalement le long du traitement pour l'ensemble des tailles de molécules organiques, ce qui traduit bien le traitement du carbone dissous le long des STEU. Cependant, l'abattement d'absorbance semble être plus important pour les plus petites molécules dont le poids moléculaire est inférieur à 3 kDa. Pour

plus de la moitié des stations, les absorbances des eaux d'entrée et de sortie de STEU restent similaires entre 3 kDa et 10 kDa (Figure 30).

Afin de mieux qualifier et quantifier les variations de distribution de taille observées à 227 nm, 2 indices ont été calculés à partir des absorbances (a_i) mesurées pour chaque poids moléculaire (M_i). Ces indices sont principalement utilisés pour qualifier la distribution de taille de polymères mais ont aussi été utilisés pour caractériser la MOD (Chin et al., 1994) :

- masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) qui est influencé par la proportion de constituants de faible poids moléculaire.

$$M_n = \frac{\sum a_i}{\sum \frac{a_i}{M_i}}$$

- masse moléculaire moyenne en poids (M_w) qui est influencé par la proportion de constituants de poids moléculaire élevé.

$$M_w = \frac{\sum a_i \times M_i}{\sum a_i}$$

Ces 2 indices issus de l'analyse HPSEC-PDA ont été calculés pour les 63 échantillons et sont synthétisés dans le Tableau 8. La masse moyenne M_n varie entre 1036 et 3045 Da et la masse moyenne M_w varie entre 2359 et 7073 Da.

Ces 2 indices ont été comparés aux deux indicateurs UV-vis caractéristiques de la taille globale de la MOD (rapport d'absorbances 465/665 nm et rapport des pentes spectrales). Pour ces 63 échantillons, il n'existe aucune corrélation entre les indices UV-vis (E2:E3 et S_R) et les indices HPSEC-PDA (Mn et Mw) (Figure 31). Ces résultats sont peut-être dus au fait que les indices issus de l'UV-vis semblent être utilisable à titre de comparaison sur un même type d'eau (par exemple le long d'un traitement ou dans le temps) et les valeurs en soit ne sont pas forcément comparables entre des échantillons de provenance différentes (par exemple différentes eaux brutes non traitées).

Figure 31 : Indices de taille de la MOD issus de l'analyse HPSEC-PDA (masse moléculaire moyenne en nombre, M_n , et en masse, M_w) en fonction des indicateurs UV-vis (rapport d'absorbances 465/665 nm, E2:E3 et rapport des pentes spectrales S_R). a) M_n vs E2:E3 ; b) M_w vs E2:E3 ; c) M_n vs S_R ; d) M_w vs S_R .

Comme les indicateurs issus de l'UV-vis, les indices M_n et M_w sont exploitables quand on compare l'évolution d'un même type d'eau (comparaison de valeurs), alors que les valeurs sont difficilement interprétables en elles-mêmes. Par exemple, l'évolution des valeurs de M_n entre les entrées et sorties de STEU montre, pour 75% des cas, un accroissement de la taille moléculaire moyenne, d'autant plus si on exclut du calcul de ces indices les macromolécules assimilées à des protéines qui disparaissent systématiquement lors du traitement des eaux dans les STEU étudiées (c.à.d. calcul de Mn' et Mw' sur une gamme de poids moléculaires allant de 0,5 à 15 kDa ; Figure 32). Ce résultat confirme bien les résultats précédents obtenus avec les valeurs du rapport d'absorbances 250/365 nm qui diminuaient généralement avec le traitement des eaux et qui indiquait une augmentation globale de la taille de la MOD. Ils suggèrent aussi que d'autres facteurs doivent jouer dans ces indicateurs.

Figure 32 : Boite à moustache représentant les rapports des masses moléculaires moyennes en nombre (M_n') et en masse (M_w') entre les sorties et entrées de chaque STEU. Les poids moléculaires supérieurs à 15 kDa ont été exclus du calcul de Mn' et Mw' afin de ne pas prendre en compte la disparition systématique des macromolécules assimilées à des protéines et se focaliser sur les changements entre 0,5 et 15 kDa.

Pour résumer, l'analyse de la distribution en taille des molécules organiques par HPSEC-PDA confirme bien la tendance globale obtenue à partir des indices UV-vis, et particulièrement le rapport d'absorbances 250/365 nm, qui montre que le poids moléculaire moyen de la MOD augmente généralement entre l'entrée et la sortie des STEU, quel que soit le type de traitement. Un autre indice UV-vis, le SUVA, montrait aussi une forte tendance à l'augmentation du caractère aromatique le long du traitement des eaux usées. Ces résultats pourraient s'interpréter par le traitement (assimilation par les bactéries ou oxydation biotique poussée en CO₂) préférentiel des molécules organiques les plus petites (<3-4 kDa) par rapport aux plus grosses molécules (entre 3-4 et 10 kDa) que l'on pourrait typiquement apparenter aux substances humiques de par leur grandes tailles et qui possèdent une aromaticité plus importante et sont assez réfractaires aux procédés de traitement.

2.3.2 Modélisation des constituants de la MOD grâce aux spectres UV-vis

Comme nous l'avons évoqué dans la première partie de ce rapport, il est possible de modéliser la teneur, par exemple en MES, nitrates ou COD, via différents types de traitement mathématiques et statistiques des spectres UV-vis (principalement méthode déconvolution et méthodes PCR ou PLSR). A partir des 63 spectres UV-vis précédents et des valeurs de COD

associées, nous avons construit un modèle PLSR permettant de prédire la concentration en COD à partir des spectres UV-vis. Pour cela, nous avons sélectionné aléatoirement deux tiers des échantillons pour construire le modèle (apprentissage) et utilisé le dernier tiers d'échantillons pour la validation du modèle. Le modèle PLSR utilisé permet d'optimiser le nombre de composantes principales à prendre en compte dans le modèle en utilisant une méthode de validation croisée. Les Figure 33a et 33b présentent les résultats obtenus pour 2 tirages de jeu de données (apprentissage et validation) différents. Les concentrations en COD modélisées sont proches des concentrations mesurées. Par exemple dans le 1^{er} modèle qui utilise 9 composantes principales (Figure 33a), les écarts entre concentrations mesurées et prédites sont compris entre - 19% et +20% (excepté pour un échantillon de faible concentration en COD dont l'écart est de +40%) ; dans le 2^{ème} modèle qui utilise 10 composantes principales (Figure 33b), les écarts sont compris entre -20% et +20% pour 75% des échantillons. Ces résultats ne sont pas surprenants sachant que les sondes UV-vis permettent déjà de modéliser convenablement ce genre de paramètre.

Figure 33 : Comparaison des concentrations en COD (a et b) et protéines (c et d) mesurées et prédites par la modélisation PLSR en prenant 2 tirages aléatoires d'échantillons différents pour chaque paramètre. Chaque tirage aléatoire permet de sélectionner un jeu d'échantillons pour l'apprentissage et un jeu d'échantillons pour la validation. Seules les concentrations des échantillons du jeu pour la validation sont représentées ici.

Nous avons appliqué cette modélisation à un nouveau paramètre (i.e. paramètre non pris en compte par les sondes commercialisées) comme la concentration en protéines. Les résultats obtenus sont très encourageants et il semble qu'il soit possible de modéliser ce paramètre grâce aux spectres UV-vis. En effet, le premier tirage de jeu d'échantillon, qui utilise 7 composantes

principales, a permis d'obtenir des écarts entre concentrations mesurées et prédites sur les échantillons de validation compris entre -20% et +22%. Le deuxième tirage, qui utilise seulement 4 composantes principales, présente des écarts plus importants bien que le coefficient de régression soit très élevé (R²=0,93). Ces résultats suggèrent que le modèle manque encore de robustesse mais pourrait sans doute être amélioré en prenant en compte plus d'échantillons pour l'apprentissage (la concentration en protéines n'a été mesurée que sur 40 des 63 échantillons). La mesure UV-vis permet donc bien d'apporter des informations supplémentaires sur la qualité de la MO avec ici une information sur la proportion en MOD composés de molécules assimilées à des protéines. Il serait possible de réaliser le même genre de modélisation avec d'autres composés ou familles de composés pour autant que ces composés soient en concentration suffisante pour influencer le spectre UV-vis (les protéines représentent plus de 10% de la MOD des eaux résiduaires domestiques non traitées et traitées ; Gorini et al., 2011), et bien entendu, qu'ils absorbent la lumière entre 200 et 800 nm (ce qui n'est malheureusement pas le cas des sucres par exemple).

2.3.3 Interprétation croisée des indicateurs UV-vis et empreintes spectrales

Il est possible d'interpréter les spectres UV-vis des échantillons d'eaux comme des empreintes que ce soit à partir des spectres eux-mêmes ou à partir des indicateurs issus des spectres. Ces empreintes peuvent permettre de classer les eaux selon des critères qualitatifs globaux comme par exemple le niveau de traitement de l'eau. Ce type de classement permettrait d'évaluer si une eau de surface est plus ou moins influencée par des rejets anthropiques (rejets de STEU, rejets de déversoirs d'orage par temps de pluie...) en se basant sur l'hypothèse que la MOD naturelle et la MOD d'origine anthropique n'ont pas la même signature spectrale. Cette hypothèse est soutenue par plusieurs études affirmant que la composition et les propriétés physico-chimiques de la MOD naturelle est différente de la MOD anthropique (e.g. Imai et al., 2002 ; Pernet-Coudrier et al., 2011) ainsi que par les résultats obtenus dans cette étude par HPSEC-PDA qui montrent clairement des distributions en taille de la MOD des 4 eaux de rivières différentes des eaux résiduaires non traitées et traitées (Figure 30).

Une analyse par composante principale (ACP) réalisée à partir des valeurs d'absorbance mesurées entre 200 et 400 nm (valeurs centrées et réduites) pour les 63 échantillons a été réalisée. Les variances expliquées par les 3 premières composantes principales sont de 84%, 11% et 3% Les cartes factorielles des individus selon ces 3 composantes principales ne semblent pas permettre une discrimination des différents niveaux de qualité d'eau dans les 3 plans formés par ces composantes principales (Figure 34). En revanche, l'ACP réalisée sur les indicateurs estimés précédemment (E2:E3, pentes spectres, SR, SUVA) donne de meilleurs résultats principalement en ce qui concerne la carte factorielle des individus dans le plan formé par CP2 (30% de variance expliquée) et CP3 (17% de variance expliquée). Ceci se traduit par le fait que :

- le groupe des échantillons d'entrée de STEU est relativement bien distinct de celui des échantillons de sortie de STEU. Ceci montre bien que les indicateurs UV-vis évoluent bien entre l'entrée et la sortie de STEP et que l'on pourrait associer une empreinte à ces deux niveaux de qualité d'eau.

- le groupe des échantillons de sortie de traitement primaire est inclut dans celui des échantillons d'entrée de STEU. Ceci montre que les empreintes de ces deux groupes sont similaires ce qui est logique compte tenu que la MOD en sortie de traitement primaire (principalement décantation primaire) subit peu de transformation.

- une forte similitude entre le groupe des échantillons de sortie de STEU et celui de sortie de 1^{er} étage de FPR est observée. Ce résultat semble indiquer que la MOD en sortie de 1^{er} étage de FPR est similaire à la MOD en sortie des FPR échantillonnés, c.à.d. que la MOD subit de forte transformation dans le 1^{er} étage de traitement. Ceci est cohérent avec le fort abattement général de COD ou DCO observée entre les eaux d'entrées de FPR et de sortie de 1^{er} étage (Figure 23).

Figure 34 : Cartes factorielles des individus (entrée STEU : points et cercle rouges ; sortie 1^{er} étage : points et cercle rouges violets ; sortie traitement primaire : points et cercle gris ; sortie STEU : points et cercle oranges), pour les 3 composantes principales expliquant le plus de variabilité à partir des données d'absorbance des spectres UV-vis ou des indicateurs (E2:E3, pentes spectres, S_R, SUVA) issus des spectres.

L'utilisation des indicateurs UV-vis classiques permet donc de différencier globalement les échantillons d'eaux résiduaires selon leurs niveaux de qualité. Cette différenciation se fait principalement selon un axe qui est porté par l'indicateur SUVA (Figure 35a). Encore une fois, l'aromaticité de la MOD semble être un paramètre permettant d'évaluer le degré le niveau de qualité des eaux résiduaires entre des eaux brutes non traitées et des eaux traitées par différents types de procédés. Deux autres indicateurs ont du poids dans la répartition des échantillons dans ce même plan CP2vsCP3 (seuls les variables proches du bord du cercle de corrélation ont du poids) : la pente spectrale S275-295 et le rapport E2:E3 (Figure 35b). La pente spectrale S275-295 semble être variable pour un même groupe de niveau de qualité d'eau. Que ce soit pour les eaux d'entrées de STEU ou les eaux de sortie de STEU, la variabilité de cet indicateur ne semble pas être influencé ni par le type de traitement ni par la capacité de traitement. Le rapport des absorbances E2:E3, qui donne une indication sur la taille globale de la MOD, peut légèrement expliquer la réparation des échantillons entre niveaux de qualité mais sans doute bien moins que le SUVA qui est vraiment dirigé dans l'axe de discrimination des échantillons d'entrée et de sortie de STEU. Ces résultats confirment bien la tendance générale à l'augmentation globale de la taille de la MOD le long du traitement des eaux.

Figure 35 : a) Carte factorielle des individus (entrée STEU : points et cercle rouges ; sortie 1^{er} étage : points et cercle rouges violets ; sortie traitement primaire : points et cercle gris ; sortie STEU : points et cercle oranges) selon les composantes principales CP2 et CP3 obtenue à partir des indicateurs (E2:E3, pentes spectres, S_R, SUVA) issus des spectres. Les échantillons de rivières ont été ajouté (triangles bleus vers le haut : R#1, le Gier; triangle bleu vers le bas : R#2, la Dore). b) Cercle de corrélation des variables explicatives (i.e. indicateurs issus des spectres) en fonction des composantes principales CP2 et CP3.

L'ajout a posteriori des 4 échantillons de rivière dans la carte factorielle des individus donne des résultats différents. L'échantillon de la Dore (R#2) est fortement influencé par le SUVA avec la valeur la plus élevée de la base de donnée (4,3 L/m/mgC). Un des échantillons prélevés sur le Gier se situe entre les échantillons de sortie de STEU et celui de la Dore. Les deux autres échantillons du Gier sont proches d'un des échantillons d'entrée de STEU (FPR#1b-E) qui se démarque légèrement des autres échantillons de même niveau de qualité. Il est aussi intéressant de noter que les allures des 2 spectres du Gier sont complètement différents de celui de l'échantillon FPR#1b-E. Au moins dans sa partie aval, le Gier est une rivière connue pour être de mauvaise qualité vis-à-vis de différents contaminants organiques et inorganiques (Cf. fiche état des eaux de la station du Gier à Givors éditée par l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse ; http://sierm.eaurmc.fr/surveillance/eaux-superficielles). Une STEU de 44000 EH, dont le point de rejet est situé à moins de 10 km en amont du point de prélèvement, est répertoriée comme non conforme en performances (http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr). Le rejet de cette STEU pourrait influencer la qualité de l'eau du Gier ce qui expliquerait qu'un des échantillons possède une empreinte similaire à celle d'eaux résiduaires traitées et que les deux autres possèdent des empreintes atypiques proche d'eaux résiduaires non traitées. Il sera intéressant de placer dans la même carte factorielle des individus (Figure 35a), d'autres eaux de rivière pour évaluer si le positionnement des échantillons pourrait indiquer une influence anthropique de la MOD. Ceci sera réalisé dans le chapitre suivant.

2.3.4 Tests de compensation spectrale de la turbidité

Dans le premier chapitre, nous avons évoqué le fait que les constructeurs appliquaient une compensation de la turbidité aux spectres bruts afin de mieux exploiter le spectre pour modéliser les espèces dissoutes comme les nitrates ou le COD. Sur les 63 échantillons étudiés, 24 échantillons ont aussi été analysés à l'aide de la sonde UV-vis spectro::lyser. Une première analyse a permis d'acquérir le spectre de l'échantillon brut, et une deuxième analyse a été réalisée sur l'échantillon filtré (<0,45 µm). Nous avons appliqué différents types de courbes de compensation pour corriger les spectres bruts et essayer de modéliser au mieux les spectres des échantillons filtrés. Pour chaque valeur de longueur d'onde, l'absorbance de la courbe de compensation est retranchée de l'absorbance de l'échantillon brut afin d'obtenir l'absorbance de la courbe compensée, c.à.d. le spectre compensé de la turbidité modélisant le spectre de l'échantillon filtré.

Différents types de courbe de compensation ont été testés. La 1ère courbe de compensation testée, que nous avons nommée « Compensation base », est une fonction polynomiale d'ordre 3 à partir des points de mesure du spectre brut sur la gamme 650-730 nm. A première vue, cette compensation permet une bonne correction de la turbidité, plus particulièrement pour les échantillons d'entrée et de sortie de la station BA#2 ; la courbe du spectre compensé de l'échantillon d'entrée de la sortie BA#3 se situe légèrement au-dessus de celle de l'échantillon filtré pour les longueurs d'onde inférieures à 300 nm (Figure 36 a,b,c). Cependant, les absorbances des spectres compensés sont très proches de 0 pour des longueurs d'ondes de 350 nm ce qui rend impossible le calcul des différents indicateurs comme le rapport des absorbances E2:E3, la pente spectrale S2 (et donc le rapport des pentes spectrales S_R). Afin de pallier ce problème d'absorbance nulle, une deuxième compensation a été testée avec une droite de régression entre les longueurs d'onde 450 et 600 nm du spectre brut. Ce type de compensation permet de calculer l'ensemble des indices car les absorbances tendent vers 0 pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm. Par contre, les 3 spectres compensés sont très différents des 3 spectres mesurés sur les échantillons filtrés (Figure 36 d,e,f). Ce type de compensation ne permet pas de reproduire l'allure des spectres dans la gamme 200 à 400 nm. Enfin, nous avons appliqué une 3^{ème} courbe de compensation avec une fonction polynomiale d'ordre 3 comme dans le 1^{er} test. Cette fois, les coefficients des courbes de compensations sont déduits de la valeur des absorbances moyennes mesurées sur les spectres bruts entre 710 et 730 nm. L'équation de la courbe de compensation est de la forme suivante :

Abs_{comp}(λ) = m.a. λ^3 + m.b. λ^2 + m.c. λ + md

où Abs_{comp}(λ) représente l'absorbance de la courbe de compensation pour la longueur d'onde λ , m représente l'absorbance moyenne mesurée sur le spectre brut à corriger entre 710 et 730 nm et a, b, c et d sont des coefficients déterminés expérimentalement à partir d'un jeu de spectres bruts et de spectres filtrés d'échantillons d'entrée et de sortie de STEU (dans notre cas a=-5,12.10⁻¹²; b=9,10.10⁵; c=-0,056; d=12,9). Pour les échantillons d'entrée de STEU BA#2 et BA#3, les spectres compensés semblent similaires au spectre de l'échantillon filtré. Seul le spectre de l'échantillon de sortie BA#2 reste différent de celui de l'échantillon filtré pour des longueurs d'onde inférieures à 350 nm (Figure 36 g,h,i). Pour ces 3 spectres compensés, il est possible de calculer les indicateurs classiques car les absorbances ne sont pas proches de la valeur 0.

Figure 36 : Différentes méthodes de compensation de turbidité testées sur les échantillons BA#2-b-E, BA#2b-S et BA#3-a-E : la « compensation base » correspond à une compensation polynomiale d'ordre 3 calée sur le spectre brut entre les longueur d'onde 650 et 730nm ; la « compensation linéaire » correspond à une compensation linéaire calée sur le spectre brut entre les longueur d'onde 450 et 600nm ; la « compensation modélisée » correspond à une compensation polynomiale d'ordre 3 dont les coefficients sont estimés à partir de l'absorbance moyenne du spectre brut entre les longueur d'onde 710 et 730nm.

Afin de se rendre compte si ce type de compensation de turbidité est prometteuse, les indicateurs estimés à partir des spectres d'échantillons filtrés et de spectres compensés ont été comparés (Tableau 9). La « compensation base » ne permet pas de calculer, dans la plupart des cas, ni les rapports E2:E3 (valeur d'absorbance proches de 0) ni le rapport de pentes spectrales (pentes proches de l'horizontale). Les erreurs sur l'indice SUVA sont pour la plupart inférieures à 30% pour les eaux d'entrées de STEU mais généralement comprises entre 30% et 100% pour les eaux de sortie de STEU. La méthode par compensation linéaire semble être performante pour estimer correctement les rapports d'absorbance E2:E3 et les rapports de pentes S_R avec des erreurs inférieures à 40%. En revanche, les erreurs sur l'indice SUVA sont importantes, en

particulier pour les eaux d'entrée de STEU. Enfin, la méthode de compensation modélisée semble efficace pour l'estimation de ces 3 indicateurs pour les eaux de sortie de STEU. Les erreurs deviennent plus importantes pour les eaux de sortie de traitement primaire ou de sortie de 1^{er} étage de FPR (erreurs généralement comprises entre 30% et 100%). Le calcul des pentes spectrales S_R n'a pas été possible pour les eaux d'entrée de STEP. Si l'erreur sur le SUVA reste faible (généralement <30%), l'estimation du rapport d'absorbances E2:E3 semble compliqué pour certains échantillons d'entrée de STEU.

Tableau 9 : Erreurs calculées entre les valeurs d'Indicateurs UV-vis (rapport E2:E3, SUVA et rapport de pentes S_R) estimé à partir des échantillons filtrés et des échantillons bruts corrigés de la turbidité par 3 méthodes d'estimation du spectre de compensation. Les indices SUVA ont été calculés avec les teneurs en COD mesurées dans les échantillons filtrés. Les échantillons sont regroupés par niveau de qualité : entrée de STEU, sortie de traitement primaire ou de 1^{er} étage de FPR et sortie de STEU. Les valeurs notées n.c. indiquent des indices qui n'ont pas pu être calculés (absorbances proches de 0). Les erreurs en rouge sont supérieures à 100%, celles en bleu sont inférieures à 30% (valeur arbitraire).

	1. Compensation base			2. Compensation linéaire			3. Compensation modélisée		
	E2:E3	SUVA	SR	E2:E3	SUVA	SR	E2:E3	SUVA	SR
BA#2-b-E	n.c.	7%	n.c.	2%	87%	-27%	2%	- 2 %	253%
BA#3-b-E	31%	70%	-7%	-10%	131%	-21%	43%	-8%	n.c.
BA#3-c-E	n.c.	22%	n.c.	-21%	159%	-21%	72%	-6%	n.c.
FPR#2-a-E	n.c.	3%	-17%	-27%	115%	-5%	n.c.	-30%	n.c.
BA#3-d-E	n.c.	6%	n.c.	-35%	182%	-26%	6%	8%	n.c.
BA#2-c-E	n.c.	-72%	n.c.	3%	86%	-33%	n.c.	-78%	n.c.
BA#3-g-E	n.c.	- 21%	n.c.	-30%	151%	-20%	-7%	9%	375%
BA#3-b-P	n.c.	14%	n.c.	0%	115%	-32%	-37%	83%	41%
BA#3-c-P	n.c.	7%	n.c.	-23%	1 27%	-20%	-43%	68%	50%
FPR#2-a-P+	n.c.	-38%	n.c.	-18%	56%	-17%	-37%	37%	22%
BA#3-d-P	n.c.	-82%	n.c.	-20%	1 38 %	-33%	-36%	77%	35%
BA#3-g-P	n.c.	-80%	n.c.	-31%	1 37%	-22%	-43%	76%	46%
BA#2-b-S	138%	27%	-25%	28%	88%	-30%	-30%	89%	28%
BA#3-b-S	n.c.	-63%	n.c.	33%	- 2 %	-24%	-8%	-3%	8%
BA#3-c-S	n.c.	-54%	n.c.	6%	15%	-36%	-16%	0%	-8%
BA#3-d-S	n.c.	-79%	n.c.	8%	18%	-25%	-10%	3%	4%
BA#2-c-S	n.c.	-68%	-8%	13%	36%	-25%	-14%	27%	11%
BA#3-g-S	n.c.	-60%	n.c.	-13%	6%	-25%	-25%	-6%	4%

Pour conclure, la caractérisation de la MOD dans des eaux contenant des MES nécessite la compensation de la turbidité des spectres bruts mesurés in situ. Cette étape reste compliquée car la modélisation de la turbidité est très échantillon dépendant. Toutefois, il semble possible d'appliquer des méthodes simples de compensation comme une correction linéaire de l'ensemble du spectre brut à partir d'une régression réalisée sur la partie comprise entre 450 et 600 nm. D'autres types de compensation plus complexes restent possibles comme la méthode 3 par compensation modélisée. Ce dernier type de compensation nécessite tout de même le calage d'une courbe modèle de compensation qui est réalisé avec un certain nombre d'échantillon dont les spectres bruts et dissous sont compris. Cette modélisation est alors applicable pour des échantillons similaires à ceux utilisés pour le calage. Cette étape de compensation spectrale est similaire aux modèles développés pour estimer les paramètres globaux comme MES, nitrates ou COD à partir des spectres bruts.

2.4 CONCLUSIONS SUR L'ETUDE DE LA VARIABILITE SPECTRALE DE LA MOD D'EAUX RESIDUAIRES

La base de données construite à partir de 59 eaux résiduaires non traitées et traitées et de 4 eaux de rivières a permis de montrer le potentiel des spectres UV-vis pour mieux caractériser la MOD des eaux résiduaires et des eaux de surface :

• Observation d'une forte variabilité dans l'allure des spectres d'eaux résiduaires et des eaux de rivières, même pour des échantillons de même niveau de qualité (eaux résiduaires non traitées, eaux résiduaires traitées, eaux de ZRV et eaux de rivière).

• Les analyses par HPSEC-PDA confirment que le rapport d'absorbances entre 250 et 365 nm (E2:E3) diminue bien avec l'augmentation de la taille de la MOD.

• Certains indicateurs classiques issus des spectres UV-vis comme le rapport d'absorbances entre 250 et 365 nm (E2:E3), l'indice SUVA, et le rapport des pentes spectrales S_R évoluent en fonction des niveaux de qualité des eaux et donc le long des traitements des eaux résiduaires. Ces indicateurs suggèrent une augmentation de l'aromaticité de la MOD et de la taille globale des molécules organiques entre l'entrée et la sortie des STEU. Cependant, ces indicateurs n'ont de sens que s'ils sont utilisés par comparaison (évolution spatiale ou temporelle), c.à.d. qu'il semble difficile d'interpréter les valeurs elles-mêmes. D'autres facteurs doivent aussi jouer dans ces indicateurs.

• Il semble possible d'estimer (modèle PLS) les teneurs en protéines par modélisation à partir des spectres UV-vis comme cela est déjà réalisé pour les sondes commercialisées pour des paramètres comme la DCO ou le COD.

• Il semble possible de classer des échantillons d'eaux résiduaires en fonction de leur niveau de qualité (eaux non traitées, eaux traitées partiellement ou eaux traitées) à partir de l'exploitation des indicateurs classiques issus des spectres UV-vis (les résultats obtenus à partir des valeurs d'absorbance des spectres sont moins discriminants). Ce classement pourrait peutêtre être appliqué à des eaux de rivière afin d'évaluer un impact potentiel de rejets de STEU.

• Afin de pouvoir utiliser les spectres bruts mesurés in situ dans des eaux contenant des MES pour estimer des indicateurs permettant de caractériser la MOD, il faut impérativement pouvoir corriger le spectre brut de la turbidité. Cette étape est réalisable à partir de courbes de turbidité modélisées à partir du spectre brut. Les modèles sont plus ou moins complexes et semblent plus ou moins restrictifs aux échantillons utilisés pour caler la courbe modèle de turbidité.

3. EXEMPLE DE TRAITEMENT ET D'INTERPRETATION DE DONNEES SPECTRALES

Plusieurs jeux de données supplémentaires ont été exploités en appliquant les principales conclusions du chapitre précédent. Ces jeux de données permettent de tester les hypothèses et méthodologies de traitement et d'interprétation des spectres UV-vis et de mettre en évidence les variations spatio-temporelles de la qualité de la MOD dans différents contextes.

3.1 INTERPRETATION D'UNE GRANDE BANQUE DE DONNEES SPECTRALES D'EAUX RESIDUAIRES ET D'EAUX DE SURFACE

Un jeu de données spectrales a été acquis sur un grand nombre d'échantillons (n=279) d'eaux résiduaires et d'eaux de surface :

- entrée de STEU (n=17) : eaux d'entrée de STEU de petites et grandes collectivités ;

- traitement primaire (n=6) : principalement décantation primaire ;
- FPR-intermédiaire (n=11) : principalement sortie de 1^{er} étage de FPR ;
- sortie STEU (n=56) : eaux traitées par boue activée, filtre planté de roseaux ou biofiltration ;

- ZRV (n=97) : principalement des ZRV de type fossé ou prairie collectant des eaux résiduaires traitées ;

- ZRV sol (n=50) : eaux résiduaires traitées échantillonnées après infiltration dans un sol ;

- rivières (n=42).

Ces échantillons ont tous été filtrés à 0,45 µm avant d'acquérir le spectre UV-vis. La Figure 37 synthétise les différentes valeurs des indicateurs issus des spectres UV-vis sous forme de boite à moustache en fonction des types d'eau.

Pour la pente spectrale S1, les types d'eau ne semblent pas avoir de signatures particulières (i.e. valeur affectée à un type d'eau particulier). Pour d'autres indicateurs, comme la pente spectrale S2 et le rapport des pentes spectrales S_R, les types d'eau possèdent des valeurs relativement proches même si quelques différences significatives sont observées (par exemple les valeurs de S2 des eaux des étages intermédiaires des FPR sont significativement différentes de celles des eaux de sortie de STEU ou de ZRV). Enfin, le rapport d'absorbances E2:E3 et le SUVA ont clairement des valeurs différentes en fonction des types d'eau (Figure 37). L'indice SUVA augmente avec le traitement des eaux usées ce qui montre bien que les eaux traitées contiennent une proportion de MOD aromatique plus importante que les eaux brutes non traitées. Les valeurs de SUVA des eaux usées traitées sont tout de même inférieures aux valeurs mesurées dans les eaux de rivières : la dégradation de la MO dans les sols (humification) conduit à l'augmentation de l'aromaticité des molécules organiques). Le rapport d'absorbances E2:E3 diminue avec le traitement des eaux usées (les eaux d'entrée de STEU ont des valeurs significativement différentes de celles des eaux de sortie de STEU ou de ZRV). La taille globale de la MOD augmente bien le long du traitement des eaux. Cependant, les eaux de ZRV d'infiltration de sol et les eaux de rivières possèdent des valeurs rapport d'absorbances E2:E3 similaires aux eaux d'entrée. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que la MOD des eaux traitées infiltrées dans les sols contient plus de petites molécules organiques que les eaux résiduaires traitées. Ceci peut s'expliquer par le traitement préférentiel des molécules organiques <3 kDa que l'on a observé précédemment par l'analyse HPSEC-PDA (Figure 30).

Figure 37 : Boites à moustache de Tukey (déciles, quartiles, médiane et valeurs extrêmes) des indicateurs issus des spectres UV-vis (rapports d'absorbances 250/365nm et 465/665 nm, SUVA, pentes spectrales 275-295 nm et 350-400 nm et rapports des pentes spectrales S_R) des 279 échantillons d'eaux filtrées à 0,45 µm regroupées en 7 catégories (entrée de STEU, sortie de traitement primaire, étages intermédiaires de FPR, sortie de STEU, ZRV, ZRV type sol et rivière). Les groupes qui n'ont aucune lettre en commun ont des médianes significativement différentes (les lettres au-dessus des boîtes sont issues du test non paramétrique de Wilcox).

Il est possible de représenter les différents types d'eaux de cette grande banque de données dans la carte factorielle précédente qui a permis de distinguer les eaux d'entrée de STEU des eaux de sortie de STEU en fonction des composante principales CP2 et CP3 (les deux groupes ont été construits sur la base des 63 échantillons ; Figure 35). Les 2 eaux résiduaires brutes non traitées ainsi que les eaux traitées se regroupent bien dans chacun des ensembles prédéfinis (Figure 38a). Seulement 6 échantillons sur 40 se situent hors de la zone de signature typique des eaux de sortie de STEU prédéfinie. Ces échantillons ont alors une signature proche d'eaux d'entrée de STEU. La quasi-totalité des échantillons de ZRV (93 sur 96) se situe dans la zone de signature typique des eaux de sortie de STEU (Figure 38b). Ce résultat suggère que la MOD des eaux prélevées dans ces ZRV de type prairie et fossé possède la même signature que celle des eaux de sortie de STEU. Il semble donc qu'il n'y ait pas de grandes modifications de la MOD dans ces structures. La signature des eaux de ZRV sol, i.e. eaux résiduaires traitées ayant percolé dans un sol, est plus complexe : la majorité de ces échantillons hors de cette zone (principalement sous les signatures des

entrées de STEU (Figure 38b). La MOD percolant à travers les sols peut facilement être modifiée par différents processus tel que de la dégradation biotique, de l'adsorption de certains composés, ou relargage de la MOD initialement présente ou produite dans le sol (biomasse).

Figure 38 : Représentation des différents types d'échantillons (a : entrées et sorties de STEU ; b : eaux de ZRV et ZRV sol ; c : rivières) dans la carte factorielle qui a permis de distinguer les eaux d'entrée de STEU des eaux de sortie de STEU.

Dans cette même représentation, les eaux de rivières sont caractérisées par des valeurs négatives suivant la composante CP3 (les points se situent sous l'axe des abscisses). Cependant, les rivières échantillonnées sont clairement réparties selon l'axe CP2 (Figure 38c). L'état des eaux suivants les paramètres bilan O₂ et nutriments peut être un bon indicateur d'eaux de rivières impactées par des rejets de STEU, d'autant plus que ces STEU dysfonctionnent. En fonction de ces données de qualité, il semble que les échantillons de rivières soient répartis de la gauche (eaux les moins impactées par des rejets anthropiques) vers la droite (eaux les plus impactées) :

- Les eaux prélevées sur les bassins versants de l'Ardières et de la Morcille sont situés en dehors et à gauche de la signature typique des eaux de sortie de STEU. L'occupation des sols de ces bassins versants est à dominante agricole avec une urbanisation très faible et ces rivières ne sont pas affectées par des rejets de STEU. L'état des eaux vis-à-vis du bilan O_2 et des nutriments est évalué comme très bon à bon.

- Les échantillons prélevés dans le Mercier et le Ratier se situent dans la partie basse de la zone typique des eaux de sortie de STEU. Ces rivières sont soumises à une pression périurbaine dans la partie aval du bassin versant (eaux de ruissellement urbain, déversoirs d'orages). L'état

des eaux vis-à-vis du bilan O_2 et des nutriments est évalué respectivement comme médiocre et bon.

- La Rosselle et la Souffel sont deux rivières échantillonnées dans le cadre d'une étude de démonstration des échantillonneurs passifs en rivière (projet RSP). L'état des eaux vis-à-vis du bilan O₂ et des nutriments est évalué comme médiocre pour la Rosselle, ceux de la Souffel sont évalués respectivement comme médiocre et mauvais. Les 2 eaux de la Rosselle se situent dans les parties basses de la zone caractéristique des eaux de sortie de STEU. Quant aux 2 échantillons de la Souffel, ils se placent à l'extrême droite de la carte factorielle.

- Comme vu précédemment, le Gier pourrait être affecté par les rejets d'une STEU en dysfonctionnement située ~10 km en amont du site de prélèvement. Si l'état des eaux vis-à-vis du bilan O₂ est évalué comme très bon, celui des nutriments est évalué comme médiocre. Ces échantillons sont principalement situés à droite des autres rivières dans la carte factorielle, dans et sous la zone caractéristique des entrées de STEU et proche de ceux de la Souffel.

Finalement, il apparait que la représentation des échantillons dans la carte factorielle construite précédemment à partir d'eaux d'entrée et de sotie de STEU, permet un bon classement des eaux suivant la qualité ou l'origine de la MOD qu'ils contiennent : eaux résiduaires brutes non traitées, eaux résiduaires traitées, eaux de rivières plus ou moins impactées par des pressions anthropiques de type urbain. Bien entendu, cette méthodologie pour classer le type de MOD d'échantillons d'eaux résiduaires et eaux de surface peut largement être améliorée (meilleure définition de signatures spectrales spécifiques) :

- en augmentant le nombre d'échantillons dans la construction initiale de la carte factorielle ;

- en ajoutant de nouveaux types d'échantillons comme des eaux industrielles, des eaux de nappes, des eaux de ruissellement urbains...

- en ajoutant de nouveaux indicateurs issus des spectres UV-vis ou d'autres analyses comme la fluorescence qui permet de faire des mesures in situ et en continu.

3.2 VARIATIONS TEMPORELLES DES SPECTRES UV-VIS EN RIVIERE

3.2.1 Variations temporelles de la MOD du Gier

Les eaux du Gier ont été prélevées à Givors tous les 15 jours entre mai 2017 et avril mai 2018 dans le cadre du projet RSP-EIP (AFB). Les eaux ont été filtrées au laboratoire (<0,45 µm), et les spectres ont été acquis avec un spectrophotomètre de laboratoire. Les spectres UV-vis de ces échantillons ne sont pas présentés car leur allure est typique des spectres d'eaux de rivières présentés précédemment. Par contre, l'ensemble des indicateurs UV-vis étudiés dans ce rapport ont été calculés. La Figure 39 montre l'évolution dans le temps des teneurs en COD et de ces indicateurs. Les teneurs en COD varient de 2,85 à 6,60 mgC/L ce qui correspond à une qualité qualifiée de très bonne / bonne pour 90% des échantillons et de bonne / moyenne pour 10% des échantillons (d'après l'arrêté du 27 juillet 2018). Les concentrations semblent globalement augmenter sur la période d'étude de mai 2017 à mai 2018. Les valeurs de SUVA sont comprises entre 1,79 et 3,04 L/m/mgC. Les valeurs diminuent clairement de mai 2017 jusqu'à décembre 2017. Ces valeurs semblent légèrement augmenter entre janvier 2017 et mai 2018. Nous pouvons

dire que la MOD des eaux du Gier est moins aromatique pendant l'hiver que pendant la fin du printemps. Thomas (2014) observe aussi une diminution des valeurs de SUVA du printemps à l'hiver dans les rivières de la côte Nord-Américaine, suggérant un changement de nature de la MOD d'une matière plutôt terrigène et aromatique au printemps vers une matière dégradée à l'hiver. Les valeurs du rapport d'absorbance E2:E3 est plus variable dans le temps que le SUVA, avec des valeurs comprises entre 5,2 et 13,2. Il n'y a pas de claire évolution de la taille globale de la MOD dans les eaux du Gier. La pente spectrale S1 paraît plus stable dans le temps que la pente spectrale S2 avec des valeurs comprises respectivement entre 0,015 et 0,021 et entre 0,005 et 0,018. Une faible valeur de la pente spectrale S2 est observée le 08/11/2017, elle correspond à la plus faible valeur du rapport E2 :E3 mesurée sur cette période d'un an de suivi. Enfin, le rapport des pentes spectrales SR est compris entre 0,95 et 1,8 (excepté pour une valeur plus élevée à 2,8 observée le 08/11/2017) avec des valeurs qui semblent diminuer dans le temps.

Figure 39 : Suivi temporel (mai 2017- mai 2018) des teneurs en COD et des indicateurs issus des spectres UVvis (indice SUVA ; rapports d'absorbances E2:E3 (250/365nm), pentes spectrales S1 (275-295 nm) et S2 (350-400 nm) et rapports des pentes spectrales S_R) dans le Gier à la station de Givors.

Les valeurs de SUVA sont relativement faibles dans le Gier comparé aux valeurs mesurées dans d'autres rivières (Figure 37). Ceci pourrait indiquer une influence d'eaux résiduaires qui ont la particularité, comme nous l'avons évoqué précédemment, de contenir de la MOD peu aromatique. Il est alors possible de comparer la nature de la MOD du Gier avec celle des grands types d'échantillons étudiés en les représentant dans la carte factorielle précédente (Figure 35). Les eaux du Gier se situent généralement en dessous des échantillons caractéristiques des sorties et entrées de STEU (Figure 40). Ces eaux sont très certainement impactées par des rejets de STEU, et plus particulièrement par une STEU localisée une dizaine de km en amont, malgré des teneurs relativement faibles en COD typiques d'eaux de bonnes qualités. L'échantillon atypique du point de vue de la pente spectrale S1 et du rapport de pente S_R est éloigné des autres points et se situe

dans la partie haute de la zone des échantillons de sortie de STEU. Ceci pourrait être interprété comme un échantillon très impacté par les eaux de sortie de la STEU. Enfin, il est possible de différencier deux périodes :

- les échantillons prélevés entre mai et septembre (printemps et été) sont principalement situés sous la zone des sorties de STEU ;

- les échantillons prélevés entre octobre et avril (automne et hiver) sont principalement situés sous la zone des entrées de STEU.

Une première hypothèse à ce changement d'empreinte serait une modification de la nature de la MOD rejetée par la STEU. Mais, ces deux périodes correspondent à des périodes hydrologiques différentes. Chaque période pourrait être marquée par un type de MOD anthropique différent. Par exemple, de mai à septembre, les rejets de la STEU pourraient être le contributeur principal dans une rivière où les débits sont les plus faibles. D'octobre à mai, les débits plus forts pourraient amener d'autres types de MOD anthropique comme des eaux de lessivage de zones urbaines. Bien entendu, ces hypothèses sont à explorer, mais l'important est de montrer que la mesure UV-vis permet sûrement de distinguer différents types de MOD dans une rivière, avec une suspicion forte d'impact de rejets anthropiques, alors que les concentrations en COD sont relativement faibles. Il existe aussi une forte différence entre quantité et qualité de MOD. L'analyse spectrale montre que la nature de la MOD change dans le cours d'eau sans que cela soit visible sur les concentrations en COD.

Figure 40 : Représentation des échantillons du Gier prélevées entre mai 2017 et mai 2018 dans la carte factorielle qui a permis de distinguer les eaux d'entrée de STEU des eaux de sortie de STEU.

A partir des spectres UV-vis, il a été possible de tester le modèle permettant d'estimer des concentrations en protéine. Les données d'apprentissage sont les 63 échantillons d'eaux résiduaires et de rivière étudiés dans le chapitre 2. Les teneurs en protéines n'ont pas été mesurées dans ces échantillons du Gier et il n'est donc pas possible d'évaluer la qualité du modèle. La comparaison des concentrations estimées en protéines (exprimées en mg d'équivalent carbone / L) par rapport aux concentrations en COD suggère que la MOD du Gier est constituée à ~50-60% de protéines. Il existe peu d'études permettant de se rendre compte de la signification de ce résultat. Striquer-Soares et Chevelot (1996) ont mesuré des proportions moyennes en

protéines de 35% (entre 10% et 68%) par rapport au carbone total dans les eaux d'un réservoir artificiel au Brésil. Gorini et al. (2011) ont mesuré une proportion moyenne en protéines de 23±10% par rapport au carbone dissous contenant dans des eaux de sortie de STEU. Les proportions en protéines modélisées dans cette étude paraissent en comparaison élevées. La modélisation des protéines réalisée dans cette étude est relativement grossière, de nombreuses améliorations doivent être envisagées tant au niveau de l'élaboration du modèle (par exemple utiliser des échantillons pour la calibration, similaires aux eaux de rivières à modéliser) que de la validation (par exemple mesurer les protéines dans quelques échantillons de la chronique du Gier afin de contrôler les niveaux modélisés). Toutefois, cette approche pourrait être utilisée pour mieux qualifier la nature de la MOD et mieux visualiser les changements dans la qualité de la MOD. Par exemple, il semble que les eaux prélevées fin octobre 2017, début janvier 2018 et en mai 2018 contiennent des proportions en protéines plus importantes que les autres échantillons. La composition, les propriétés et l'origine de la MOD de ces 4 échantillons doivent être différentes des autres échantillons. En revanche, l'échantillon atypique prélevé le 08/11/2017 contient les proportions en protéines les plus faibles.

Figure 41 : Représentation des échantillons du Gier prélevés entre mai 2017 et mai 2018 dans la carte factorielle

3.2.2 Exploitation de données acquises avec une sonde in situ en continu : variations temporelles de la MOD de l'Oise

Dans le cadre du projet AQUAREF-AFB sur l'évaluation des performances de dispositifs de mesure en continu pour la surveillance des nutriments et de la matière organique dans les eaux de surface (Guigues et al. 2017), des spectres UV-vis de la rivière Oise à la station de Verneuil en Halatte ont été acquis in situ avec une sonde spectrophotométrique de terrain. Les spectres des eaux brutes ont été acquis en continu (toutes les 30 min) sur des périodes de 2 à 3 jours tous les 15 à 20 jours. La période de mesures s'étend de 17/11/2015 au 12/02/2016. Cette période est caractérisée par différents évènements hydrologiques, dont notamment des pics de crue importants en janvier et février 2016 et ayant un impact sur l'allure des spectres mesurés. La Figure 42 montre une série de 25 spectres extraits de cette campagne de mesure (extraction arbitraire des spectres mesurés à 8h et 20h pour chaque jour de mesure). Ces spectres sont caractéristiques d'eaux de rivière avec des absorbances peu élevées pour les longueurs d'onde entre 200 et 300 nm puis des valeurs variables mais suffisamment éloignées des valeurs nulles

dans la gamme des longueurs d'onde de 400 à 750 nm qui suggèrent la présence de MES (Figure 42a).

Figure 42 : Exemples de spectres UV-vis enregistrés sur l'Oise entre novembre 2015 et février 2016 : a. Spectres bruts sans correction ; b. Spectres après correction de turbidité (spectres de turbidité linéaires obtenus par régression sur les longueurs d'onde 450-600 nm).

Les spectres bruts ont été corrigés de la turbidité en appliquant la méthode de compensation linéaire précédente : le spectre de turbidité est modélisé par la régression linéaire sur les valeurs d'absorbance du spectre brut entre les longueurs d'onde 450 et 600 nm. Un exemple de compensation est montré dans la Figure 43. Les spectres corrigés ont alors des valeurs d'absorbance proches des valeurs nulles pour des longueurs d'onde supérieures à 400 nm (Figure 42b).

Figure 43 : Exemples de correction d'un spectre brut enregistré sur l'Oise le 08/12/2015 à 21h.

Les indicateurs UV-vis classiques ont été calculés à partir des spectres corrigés de la turbidité et des concentrations en COD mesurées en laboratoire lors de la campagne (Guigues et al., 2017). Les valeurs d'indice SUVA varient entre 1,7 et 5,6 L/m/mgC et sont généralement plus élevées que celles observées dans le Gier. Les rapports d'absorbances E2:E3 sont compris entre 4,6 et 7,4 et les valeurs de pente S1 varient entre 0,012 et 0,0016. Ces deux indicateurs sont en moyenne plus faibles que dans le Gier et sont aussi moins variables. Les valeurs de pente S2 sont comparables aux valeurs mesurées dans le Gier et varient 0,006 et 0,0015. Enfin, les valeurs du rapport des pentes spectrales varient de 0,83 à 2,37 et sont en moyenne plus élevées dans l'Oise que dans le Gier. Sur cette période de 4 mois d'étude, l'indice SUVA, la pente spectrale S2 et le rapport des pentes sont beaucoup plus variables (rsd > 20%) que la pente spectrale S1 ou le rapport d'absorbances E2 :E3 (rsd < 10%). Ces résultats montrent que la qualité de la MOD est plus particulièrement son aromaticité varie fortement. Le rapport E2 :E3 semble diminuer au fil du temps ce qui pourrait indiquer une augmentation globale de la taille de la MOD. Durant cette période, 3 crues ont été enregistrées et pourraient être à l'origine d'apport en MOD d'origine terrigène caractérisée par une forte aromaticité et une proportion plus importante d'acide humique à haut poids moléculaire.

Figure 44 : Suivi temporel (décembre 2015 - février 2017) des teneurs en COD et des indicateurs issus des spectres UV-vis (indice SUVA, rapports d'absorbances E2:E3 (250/365nm), pentes spectrales S1 (275-295 nm) et S2 (350-400 nm) et rapports des pentes spectrales S_R) dans l'Oise à la station de Verneuil en Halatte.

L'étude de la variabilité des indicateurs sur une période plus courte au pas temps horaire montre que ces indicateurs sont relativement stables sur des périodes journalières (rsd < 15% entre le 04 et 07 janvier 2016). Cependant, nous pouvons observer que les indicateurs sont plus stables durant la nuit que le jour (Figure 45). L'indice SUVA est plus élevé le jour alors que les rapports E2 :E3 et S_R sont plus faibles. Ceci pourrait indiquer un cycle diurne de la qualité de la MOD qui semble plus aromatique avec un poids moléculaire légèrement plus élevé durant la journée. Durant la journée du 6 janvier, 3 pics apparaissent (durant la journée du 05 janvier, de plus petits pics sont aussi observés) ; ils sont caractérisés par un changement brutal et un retour aux valeurs initiales plus lent. Ceci pourrait être interprété comme un apport ponctuel en MOD différent dans la rivière.

Figure 45 : Rapports d'absorbances E2:E3 (250/365nm), indice SUVA et rapport rapports des pentes spectrales S_R mesurés in situ dans Oise sur la période du 04 au 07 janvier 2016.

Les spectres UV-vis mesurées sur l'Oise ont permis de compléter la représentation des échantillons dans la carte factorielle construite précédemment (Figure 46). Les échantillons de l'Oise ont été différenciés suivant leurs concentrations en COD (<5 mg/L, entre 5 et 10 mg/L et >10 mg/L) marquant des niveaux de qualité vis-à-vis de la teneur en COD différentes. Plus de la moitié des points se situent dans la zone des eaux de sortie de STEU et généralement à gauche des eaux du Gier. Juste en amont du point de mesure, une petite rivière, la Brèche, qui reçoit les reiets d'une STEU de 13775 équivalent habitants, se iette dans l'Oise (http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/). Les eaux de l'Oise pourraient donc être fortement influencées par la MOD contenu dans le rejet de la STEU proche du point de mesure. Mais les échantillons avec les concentrations en COD les plus faibles semblent plus influencés que les échantillons contenant 5 à 10 mgC/L ce qui n'est encore pas facilement explicable. Les eaux de l'Oise prélevés entre le 4 et le 7 janvier 2016 semblent avoir une signature plus proche des eaux de sortie de STEP durant la nuit (Figure 46), période pour laquelle les indicateurs étaient plus stables que durant la journée. Ces variations de qualité diurnes pourraient donc s'expliquer par des apports en MOD plus naturelle durant la journée avec une MOD plus aromatique et de plus haut poids moléculaire. Une autre hypothèse pouvant expliquer ces variations diurnes de qualité de MOD est le passage de péniches sur l'Oise en journée (pas de circulation la nuit). Le passage des péniches peut avoir comme conséquence de brasser les sédiments et la MO particulaire régulièrement et de libérer dans la colonne d'eau de la MOD produite dans le sédiment et de qualité différente de celle de la colonne d'eau. Ce type de perturbation a déjà été mis en lumière par de l'analyse haute fréquence temporelle dans la Deûle (France) avec un relargage dans la colonne d'eau de métaux ou de mercure (Superville et al., 2014; Bretier et al., 2018). Bien entendu, toutes ces hypothèses devraient être étayées par d'autres analyses. Ces résultats montrent tout de même la capacité de la spectrophotométrie UV-vis in situ à identifier des changements de la qualité de la MOD qui ne pourrait être observées par des analyses de COD ponctuelles.

Figure 46 : Représentation des échantillons du Gier et de l'Oise dans la carte factorielle qui a permis de distinguer les eaux d'entrée de STEU des eaux de sortie de STEU. a) Représentation de l'ensemble des échantillons de l'Oise regroupés en fonction de leur niveau de concentration en COD ; b) représentation des échantillons de l'Oise mesurés entre le 04 et le 07 janvier 2016 regroupé en fonction de l'heure de mesure (jour : entre 8h et 20h ; nuit : entre 20h30 et 7h30).

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Les différents jeux de données de spectres UV-vis étudiés dans ce rapport permettent d'affirmer que la spectrophotométrie UV-vis est une technique performante et d'intérêt pour caractériser la qualité de la MOD d'échantillons d'eaux résiduaires et d'eaux de surface. L'accès aux informations sur la nature de la MOD est possible à partir des spectres obtenus sur la fraction dissoute. Ceci peut être réalisé sur un échantillon prélevé sur le terrain puis filtré et analysé au laboratoire. Mais dans ce cas, la possibilité de construire des chroniques à haute fréquence temporelle est limitée. L'utilisation de sonde spectrophotométriques UV-vis permet l'acquisition de spectres à haute fréquence temporelle. Il est alors nécessaire de corriger les spectres acquis de la turbidité afin de caractériser convenablement la MOD présente dans le milieu mesuré. Pour cela, plusieurs méthodes pour modéliser la réponse spectrale des MES peuvent être utilisées comme une simple correction linéaire ou un modèle type « pls » construit à partir d'un jeu de spectres d'apprentissage. Les constructeurs implantent directement dans les sondes des méthodes permettant de corriger de la turbidité. Cependant, il semble nécessaire de réaliser un étalonnage local à partir d'un jeu d'échantillons similaires aux échantillons analysés afin d'optimiser la correction.

Nous avons vu que les constructeurs implantent aussi des méthodes pour estimer certains paramètres comme les teneurs en COD et DCO. Encore une fois, un étalonnage local paraît quasi obligatoire pour avoir des résultats fiables. A partir des spectres, il est possible de construire soimême des modèles type « PLS » pour estimer d'autres composés. Nous avons essayé de quantifier des teneurs en protéines à partir des spectres de la fraction dissoute : les résultats obtenus sont satisfaisants même si la modélisation n'est pas très poussée (manque d'échantillons d'apprentissage, possibilité de construire un modèle plus rigoureux...). Il semble possible de réaliser des modélisations similaires pour autant que le composé d'intérêt absorbe la lumière
dans la gamme 200-800 nm et que les concentrations de ce composé soient suffisamment importantes pour modifier l'allure du spectre.

Les indicateurs classiques suivants ont été testés : indice SUVA, rapport des absorbances 250 nm sur 365 nm (E2:E3), pentes spectrales entre 275 et 295 nm et entre 350 et 400 nm, rapport des pentes spectrales (S_R) : seules les valeurs du SUVA semblent être interprétables comme telles et donnent une idée du degré d'aromaticité global de la MOD. L'indice SUVA augmente avec l'aromaticité de la MOD. Les valeurs des autres indicateurs sont difficilement interprétables en absolu, par contre il est possible de les interpréter par comparaison, par exemple pour suivre l'évolution d'un indicateur donné dans le temps pour un point donné sur une rivière, ou le long d'une filière de traitement d'eaux usées. La mesure par HPSEC-PDA nous a permis de vérifier que le rapport d'absorbances E2:E3 et le rapport des pentes spectrales SR augmentent avec la diminution de la taille moyenne de la MOD.

L'interprétation croisée des différents indicateurs UV-vis classiques permet de distinguer différents types d'échantillons en fonction de la qualité de la MOD. Des empreintes typiques de certaines qualités d'eau sont alors construites à partir des indicateurs (la construction d'empreintes à partir des spectres a été testée mais donne des résultats moins exploitables). Dans cette étude, nous avons utilisé l'analyse par composante principale pour construire des cartes factorielles dans lesquelles les échantillons sont projetés. Dans ces cartes factorielles, les échantillons sont alors regroupés en fonction du type d'eau (par exemple les eaux d'entrées de STEU, les eaux de sorties de STEU, les rivières a priori peu impactées par des rejets anthropiques, les eaux a priori très impactées par des rejets anthropiques) qui est caractéristique d'une empreinte typique de MOD ayant une nature comparable. Ce type de construction d'empreintes peut être réalisé avec d'autres outils statistiques comme l'analyse discriminante, la classification k-means ou la classification hiérarchique. Une fois, les empreintes bien définies à partir d'échantillons typiques, il est possible d'acquérir des informations sur la nature de la MOD d'un échantillon inconnu par comparaison avec les empreintes définies. Cette méthode semble bien adaptée pour évaluer si un échantillon d'eau de rivière est plus ou moins impacté par des rejets anthropiques de type rejet de STEU. Il permet aussi de visualiser les changements de qualité de la MOD en fonction du temps ou de l'espace.

Un exemple de jeu de spectres bruts acquis in situ avec une sonde spectrophotométrique UV-vis dans l'Oise a permis de montrer clairement la puissance de ce type de mesure et d'appareil pour observer et interpréter les variations de qualité de la MOD à l'échelle du mois à la journée. Il a été par exemple possible de mettre en évidence un changement diurne de qualité de la MOD, ce qui n'aurait pas été possible avec un échantillonnage et des analyses traditionnelles (comme des analyses de COD sur des échantillons prélevés tous les mois). La mise en place de sondes spectrophotométrique UV-vis in situ serait très pertinente pour surveiller la qualité de la MOD dans des masses d'eau potentiellement impactées par des rejets anthropiques ponctuels (e.g. rejets de STEU) ou diffus (e.g. ruissellement urbain). Elle pourrait aussi permettre une meilleure gestion et/ou un meilleur contrôle du traitement des eaux usées.

Les perspectives d'amélioration sur l'utilisation des sondes spectrophotométriques UV-vis in situ pour caractériser la MOD des eaux résiduaires et des eaux de surface sont nombreuses étant donné qu'il n'existe pas de protocole partagé ni sur l'acquisition et le retraitement des données

spectrales ni sur l'interprétation globale des spectres ou des différents indicateurs UV-vis classiques. La compensation de la turbidité apparaît comme une étape essentielle au traitement de la donnée spectrale. Cette étape doit être améliorée et généralisée pour pouvoir construire d'importantes bases de données spectrales. Il reste ensuite à partager une méthodologie commune pour le calcul des différents indicateurs (en particulier pour les pentes spectrales) afin de bancariser plus facilement ces indicateurs dans les bases de données. Ces bases de données permettront in fine de développer des méthodologies d'interprétation des spectres de MOD sous forme d'empreintes permettant une évaluation globale de la qualité de la nature de la MOD d'eaux de surface et une meilleure caractérisation de la MOD.

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) NF EN 872 : Qualité de l'eau Dosage des matières en suspension Méthode par filtration sur filtre en fibres de verre. 10 pp.
- AFNOR (2001) NF T90-101 : Qualité de l'eau Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO). 9 pp.
- AFNOR (1997) NF EN 1484 : Qualité de l'eau Lignes directrices pour le dosage du carbone organique total (TOC) et carbone organique dissous (COD). 13 p.
- AFNOR (1998) NF EN 1899-1 : 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. 18 pp.
- AFNOR (2009) EN ISO 10304-1 : 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. 16 pp.
- AFNOR (2009) ISO 13320:2009 : 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 Bénédittis 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 Maitrise en génie civil, Université Laval, 150 pp.
- Bretier M., Dabrin A., Billon G., Grisot G., Superville P.-J., Dherret L., Coquery M. (2018). Temporal integration of diurnal variations of metals and mercury concentrations by passive sampling method in a highly polluted site on the Deûle River, northern France. SETAC Europe 28th annual meeting, 13-17 mai 2018, Rome, Italie.
- 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.

- Chin Y.-P., Alken G., O'Loughlin E. (1994) Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. Environ Sci Technol 28:1853-1858.
- Commissariat général au développement durable (2014) La mesure en continu ; étude technicoéconomique 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 ultravioletvisual 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.
- Guigues N., Lepot B., Cabillic J., Raveau S., Ferret C., Marescaux N. (2017). Evaluation des performances de dispositifs de mesure en continu pour la surveillance des nutriments et de la matière organique dans les eaux de surface. Rapport AQUAREF-LNE, 100 pp.
- 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.
- Her N., Amy G., McKnight D., Sohn J., Yoon Y. (2003) Characterization of DOM as a function of MW by fluorescence EEM and HPLC-SEC using UVA, DOC, and fluorescence detection. Water Res 37:4295-4303.
- Ho L., Hainthaler M., Newcombe G. (2013). Using UV Spectroscopy and Molecular Weight Determinations to Investigate the Effect of Various Water Treatment Processes on NOM Removal: Australian Case Study. J Environ Eng 139:117-126.
- 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.
- Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y.-H., Choi K. (2002) Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. Water Res 36:859-870.
- Journal Officiel (2018) Arrêté du 27 juillet 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.
- Kim B., Gautier M., Prost-Boucle S., Molle P., Michel P., Gourdon R. (2014) Performance evaluation of partially saturated vertical-flow constructed wetland with trickling filter and chemical precipitation for domestic and winery wastewaters treatment. Ecol Eng 71:41-47.
- 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) Online 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 Itd, Stafa-Zurich, pp. 840-849.

- Masson M. (2014) 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. (2015) 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 betwwen 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.
- Pernet-Coudrier B., Varrault G., Saad M., Croue J.P., Dignac M.-F., Mouchel J.-M. (2011) Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. Biogeochem 106:89-106.
- 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.
- Striquer-Soares F., Chevelot L (1996) Particulate and dissolved carbohydrates and proteins in Lobo Reservoir (Sao Paulo State, Brazil): relationships with phytoplankton. J Plankton Res 18:521-537.
- Superville P.-J., Prygiel E., Magnier A., Lesven L., Gao Y., Baeyens W., Ouddane B., Dumoulin D., Billon G. (2014). Daily variations of Zn and Pb concentrations in the DeÛle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments. Sci Total Environ 470-471:600-607.
- Szabo H.M., Lepistö R, Tuhkanen T. (2016). HPLC-SEC: a new approach to characterize complex wastewater effluents. Int J Environ Anal Chem 96:257-270.
- Thomas O., Burgess C. (2007) UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater. Elsevier, Amsterdam, 360 pp.
- Thomas J. (2014). Variabilité spatiale et temporelle des propriétés optiques et chimiques de la matière organique dissoute dans les rivières de la Côte-Nord, Québec, Canada. Mémoire, Université du Québec à Rimouski, 181 p.
- Twardowski M.S., Boss E., Sullivan J.M., Donaghay P.L. (2004) Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dossilved organic matter. Mar Chem 89:69-88.