



HAL
open science

Pollution anthropique de cours d'eau : caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux

Aziz Assaad

► **To cite this version:**

Aziz Assaad. Pollution anthropique de cours d'eau : caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux. Autre. Université de Lorraine, 2014. Français. NNT : 2014LORR0054 . tel-01750762

HAL Id: tel-01750762

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01750762>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITE DE LORRAINE

Ecole Doctorale Ressources Procédés Produits Environnement (RP2E)

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UMR 7274 CNRS)

THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés pour l'Énergie et l'Environnement

Par

Aziz ASSAAD

Pollution anthropique de cours d'eau: caractérisation spatio-temporelle et estimation des flux

Le 24 avril 2014

Composition du jury :

Rapporteurs : Dr habil. Edith PARLANTI, EPOC, Université de Bordeaux
Prof. Bruno LARTIGES, GET, Observatoire Midi-Pyrénées

Examineurs : Prof. Michel FICK, ENSAIA, Université de Lorraine
Dr Emmanuelle MONTARGES-PELLETIER, LIEC, Université de Lorraine
Dr habil. Philippe NAMOUR, LSA, Université de Lyon
Dr habil. Marie-Noëlle Pons, LRGP, Université de Lorraine (Directrice de thèse)

Membre Invité : Dr CLAVERIE Rémy, GEMCEA, Nancy

AVANT-PROPOS

*Je remercie Monsieur **Laurent FALK** directeur du LRGP et son prédécesseur Monsieur **Gabriel WILD** de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire et permis d'y développer les travaux présentés dans ce mémoire.*

*Je tiens à exprimer à Mademoiselle **Marie-Noëlle PONS**, ma directrice de thèse, ma profonde reconnaissance pour l'encadrement et les conseils qu'elle m'a apportés. Elle m'a transmis ses connaissances scientifiques et m'a supporté pendant mes travaux en brillant par sa gentillesse, sa générosité et ses encouragements.*

*Je tiens à remercier les membres du jury, Mme **Edith PARLANTI** et Monsieur **Bruno LARTIGES** pour avoir accepté de juger mon travail et sacrifier une partie de leur temps pour être rapporteurs de cette thèse et également à Monsieur **Michel FICK** qui m'a fait l'honneur de juger mon travail en tant que président du jury de thèse.*

*Je tiens à rendre hommage à tous mes amis et collègues du LRGP et de l'équipe Sols et Eaux que j'ai eu l'occasion de rencontrer au cours de la période de thèse et qui ont su créer une ambiance amicale agréable. La grande expérience de travailler avec cette équipe multinationale m'a fait un énorme plaisir. Une pensée très chaleureuse accompagne surtout les jeunes chercheurs **Amine Bouarab, Billy Homeky, Nang Dinh Le et Yuhai Zhang**.*

*Je remercie **Steve Pontvianne, Xavier France et Hélène Poirot** pour leur assistance permanente, leur disponibilité et leur aide dans mes travaux expérimentaux de thèse.*

Grand merci à Baher, Mohammad, Nedal et leurs familles.

***Grand merci à ma famille** qui m'a soutenu tout au long de la thèse surtout **mon père, ma mère, mes sœurs et mes frères**, c'est grâce à eux que je suis arrivé là.*

Grand merci à ma chère fleur (ma femme)

Enfin, Merci à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé directement ou indirectement à ces travaux.

Résumé

La Directive Cadre sur l'Eau exige le retour au bon état des cours d'eau en Europe. Ces cours d'eau reçoivent en effet différentes pollutions liées aux différentes activités économiques des populations installées le long de leurs rives. On s'intéresse souvent de façon isolée à des types particuliers de pollution: pollution agricole dues aux pesticides, engrais et résidus d'élevage en milieu rural, pollution spécifique d'une industrie (sidérurgie, papeterie, etc.), pollution domestique plus ou moins bien traitée, etc. Or dans de nombreux cas, on a affaire à un mélange de polluants. Dans le cas de la Moselle, la pollution générée par les activités humaines dans la partie française du bassin versant de la Moselle impacte la qualité des eaux de surface en aval, et donc celle du Rhin. Notre but est de contribuer à caractériser l'état de certains affluents de la Moselle (Madon, Meurthe, Vologne et Fensch) en fonction de leurs pressions anthropiques et de proposer une stratégie pour calculer les flux des polluants le long de ces cours d'eau. Dans ce contexte des campagnes de prélèvement avec un pas spatial fin. Outre les paramètres habituels de caractérisation de l'état des masses d'eau (conductivité, pH, carbone organique dissous, azote ammoniacal, nitrates, etc.) une attention particulière a été portée aux propriétés optiques (absorbance UV-visible, fluorescence synchrone) de la matière organique dissoute afin de mieux comprendre son origine. Les spectres de fluorescence synchrone ont été étudiés par déconvolution ou par analyse en composantes principales. En outre une méthode a été développée, basée sur la spectroscopie de fluorescence synchrone, pour détecter la présence des azurants optiques. Enfin une méthodologie a été mise au point appliquée au Madon pour calculer les flux journaliers moyens de pollution à chaque station d'échantillonnage pour chaque période d'échantillonnage à partir de données géographiques. Cette méthode permet ensuite d'évaluer les flux de pollution.

Abstract

The Water Framework Directive demands a return to good condition for rivers in Europe. These rivers receive different types of pollution related to various economic activities of populations installed along their banks. We are often interested in an isolated manner to particular types of pollution: pollution due to agricultural pesticides, fertilizers and livestock waste in rural areas, pollution due to a specific industry (steel, paper mill, etc.), more or less well treated domestic pollution, etc. But in many cases, we are dealing with a mixture of pollutants. In the case of the Moselle, the pollution generated by human activities in the French part of the Moselle watershed impacts surface water quality downstream and therefore the Rhine. Our goal is to characterize the state of some tributaries of the Moselle (Madon, Meurthe, Vologne and Fensch) versus anthropogenic pressures and propose a strategy to calculate the flow of pollutants along these rivers. In this context, sampling campaigns with a dense spatial stations have been organized. In addition to the usual parameters characterizing water quality (conductivity, pH, dissolved organic carbon, ammonia nitrogen, nitrate, etc.) a particular attention has been given to optical properties (UV-visible absorbance, synchronous fluorescence) of dissolved organic matter in order to understand its origin. Synchronous fluorescence spectra were studied by deconvolution or by principal components analysis. A method has been developed, based on the synchronous fluorescence spectroscopy, to detect the presence of optical brighteners. Finally, a methodology has been developed in Madon watershed in order to calculate the mean daily pollution flux at each sampling station for each sampling period from geographic data.

Introduction générale	17
CHAPITRE I. SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	21
Introduction	21
I. Notions et processus hydrologiques	28
I.1. Le cycle de l'eau	28
I.2. Notion de bilans	28
I.3. La notion de bassin versant	29
I.3.1. Définition	29
I.3.2. Caractéristiques	31
I.3.3. Réseau hydrographique	32
I.4. Les transferts de l'eau au sein des bassins versants	34
I.4.1. Les précipitations et l'évapotranspiration	34
I.4.2. L'infiltration	35
I.4.3. Le ruissellement	36
I.4.4. Les écoulements de subsurface et souterrains: percolation et écoulements de nappe	37
<i>I.4.4.1. Les écoulements dans le sol</i>	37
a) Alimentation et stockage d'eau	37
b) Déplacement de l'eau dans le sol : processus de percolation	37
<i>I.4.4.2. Les écoulements dans la nappe</i>	37
a) Alimentation et stockage d'eau dans la nappe	37
b) Déplacement de l'eau dans la nappe	37
I.II. Typologies et origines des pollutions aquatiques	38
I.II.1. L'origine de la pollution dans les cours d'eau	40
<i>I.II.1.1 La pollution urbaine</i>	40
<i>I.II.1.2 La pollution agricole</i>	42
<i>I.II.1.3. La pollution industrielle</i>	43
I.II.2.1. Les conséquences de la pollution des cours d'eau	43
I.III. La qualité de l'eau	45
I.III.1. Définition de la qualité de l'eau	45
I.III.2. Indicateurs de la qualité des eaux de surface	46
I.III.2.1. Les indicateurs physico-chimiques (température, conductivité, pH et turbidité)	46
I.III.2.2. La matière organique	48
I.III.2.3. Méthodes optiques pour la caractérisation de la matière organique dissoute ...	50
<i>I.III.2.3.1. Spectroscopie UV-visible</i>	50
a) Principe	50
<i>I.III.2.3.2. La spectroscopie de fluorescence</i>	54
a) Principe	54

b) La fluorescence de la matière organique dissoute	56
b.1) Influence des paramètres environnementaux sur la fluorescence de la MOD	58
b.1.1) pH	59
b.1.2) Ions métalliques	59
b.1.3) Température	60
c) Les spectres de fluorescence	60
c.1) Spectre d'émission	60
c.2) Les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEE).....	61
c.3) Fluorescence synchrone.....	62
I.III.2.4. Les azurants optiques	63
I.III.2.5. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	65
I.III.2.6. Les composés azotés	67
I.III.2.6.1. L'azote ammoniacal	67
I.III.2.6.2. Les nitrates.....	68
I.III.2.6.3. L'azote organique.....	71
I.III.2.7. Les ions majeurs.....	71
I.III.2.8. Les métaux	72
I.IV. La modélisation de la qualité de l'eau des rivières	72
I.V. Le bassin de la Moselle.....	76
I.V.1. Géologie de la Moselle	77
I.V.2. Hydrologie de la Moselle	79
I.V.3. Occupation du sol.....	79
I.VI. Les objectifs de l'étude.....	80
Références.....	83
CHAPITRE II. Méthodologie et technique analytiques	92
II.I. Les zones d'étude.....	92
I.V.4. Les affluents étudiés dans le bassin versant de la Moselle	93
I.V.4.1. Le Madon	93
I.V.4.3. La Meurthe	101
I.V.4.4. La Fensch	110
II.II. Prélèvements.....	117
II.II.1. Paramètres physico-chimiques.....	118
II.II.1.1. <i>Mesure du pH</i>	118
II.II.1.2. <i>Mesure de la conductivité</i>	118
II.II.1.3. <i>Mesure de la turbidité</i>	118
II.II.2. Paramètres chimiques	119
II.II.2.1. <i>Dosage des ions ammonium</i>	119
II.II.2.3. <i>Analyses par chromatographie ionique</i>	121
II.II.3. Méthodes optiques	122

II.II.3.1. Analyses au spectrophotomètre UV-visible.....	122
II.II.3.2. La spectroscopie de fluorescence.....	122
CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION.....	124
III.I. Développement d'une méthode basée sur la photodégradation pour détecter les azurants optiques dans une rivière de montagne.....	124
III.I.1. Introduction.....	124
III.I.2. Materials and methods.....	126
III.I.2.1. Water samples.....	126
III.I.2.2. Analytical methods.....	127
III.I.2.3. Reagents.....	129
III.I.3. Results and discussion.....	130
III.I.3.1. Preliminary investigations of specific FWAs.....	130
III.I.3.2. Field application: monitoring of the Vologne River.....	135
III.I.4. Conclusions.....	141
III.II. Développement d'une méthode d'estimation des flux de la pollution le long d'une rivière en milieu rural: exemple du Madon.....	143
III.II.1. Introduction.....	143
III.II.2. Materials and Methods.....	144
III.II.2.1. Watershed description.....	144
III.II.2.2. Sampling.....	146
III.II.2.3. Estimation of nutrient flows.....	147
III.II.3. Results and discussion.....	147
III.II.3.1. Flow rates.....	147
III.II.3.2. Water quality.....	149
III.II.3.3. Fluxes.....	155
III.II.4. Conclusion.....	158
III.III. Caractérisation spectrophotométrique de la matière organique dissoute dans un bassin versant rural: exemple du Madon (N-E France).	160
III.III.1. Introduction.....	160
III.III.2. Materials and methods.....	162
III.III.2.1 Watershed description.....	162
III.III.2.2. Analytical methods.....	163
III.III.2.3. SF50 decomposition.....	164
III.III.2.4. Principal components analysis (PCA).....	164
III.III.3. Results and discussion.....	164
III.III.3.1. UV-visible spectrum.....	164
III.III.3.2 Synchronous fluorescence spectra.....	168
III.III.3.2. Decomposition in Gauss functions.....	170
III.III.3.4. Principal Components Analysis.....	172

III.III.4.Conclusion.....	174
III.IV. Influence du milieu urbain et pression industrielle sur la qualité d'une rivière urbaine: le cas de la Meurthe dans le Grand Nancy.....	175
III.IV.1. Introduction.....	176
III.IV.2. Materials and Methods	177
III.IV.2.1. Watershed description.....	177
III.IV.2.2. Sampling	178
III.IV.2.3. Chemical analyses.....	179
III.IV.2.3. Microbiological analysis	179
III.IV.2.3.1. Enumeration of fecal bacteria by plate counting.....	179
III.IV.2.3.2. Enumeration of fecal bacteria by enzymatic method	180
III.IV.3. Results and discussion	180
III.IV.3.1. Chemical analysis	180
III.IV.3.2. Synchronous fluorescence spectra	185
III.IV.3.3. Comparison of the tryptophan-like fluorescence with biological pollution.....	187
III.IV.4.Conclusion	188
III.V. Évaluation de la pollution organique d'une rivière industrielle par fluorescence synchrone et spectroscopie UV-visible: exemple de la rivière Fensch.....	190
III.V.1. Introduction.....	190
III.V.2. Materials and Methods.....	192
III.V.2.1. Watershed description	192
III.V.2.2. Sampling and analyses	193
III.V.2.3. Historical data.....	194
III.V.4. Results and discussion	194
III.V.4.1. Chemical analysis.....	194
III.V.4.2. Optical Methods	198
III.V.4.3. Principal Components analysis (PCA)	203
III.V.5. Conclusion	207
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES DE TRAVAIL.....	208
References	213

LISTE DES ABRÉVIATIONS

A_{254} : Absorbance at 254 nm

BDI: Biological Diatom Index

CI : Conversion Interne

CIS : Conversion Intersystème

CV: Coefficient of variation

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DNOM: Dissolved natural organic matter

DOM: Dissolved organic matter

EEMs: Fluorescence excitation-emission matrices

FBI: Fluorescent Brightener Index

FWAs: Fluorescent whitening agents

HA: Humic acid

HLF: Humic-like fluorescence

IGN: Institut Géographique National

OBs: Optical brighteners

OEM : Onde Electromagnétique

PCA: Principal Component Analysis

SF50: Synchronous Fluorescence with a difference of 50 nm

SIG : Système d'Information Géographique

STEP: Station d'épuration

TLF: Tryptophan-like fluorescence

UV: ultra-violet

WWTP: Wastewater treatment plants

ZAM : Zone Atelier du bassin de la Moselle

λ_{em} : Emission wavelength

λ_{ex} : Excitation wavelength

LISTE DES FIGURES

<i>Figure I.1 : Schéma de la répartition des ressources en eau au niveau mondial.</i>	21
<i>Figure I.2 : La consommation et le prélèvement de l'eau en km³ par secteur (au niveau mondial). Source ONU, 2006 ; Shiklomanova et Radda, 2003 ; FAO, Aquastat, 2008.</i>	22
<i>Figure I.3 : Consommation de l'eau en France par secteur d'usage (source : Eau France, 2012).</i>	23
<i>Figure I.4 : Schéma montre les éléments principaux d'une rivière (Source : Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2005).</i>	24
<i>Figure I.5 : Cycle global de l'eau (d'après ONU, 2006 ; Académie des sciences, 2006).</i>	28
<i>Figure I.6 : Schéma d'un bassin versant (Blanchon, 2013).</i>	29
<i>Figure I.7 : Différence entre BV topographique et BV hydrogéologique (Musy et Higy, 2004).</i>	30
<i>Figure I.8 : Grands bassins versants (Source FAO GeoNetwork).</i>	30
<i>Figure I.9 : Influence de la forme du bassin versant sur l'hydrogramme de crue (Musy et Higy, 2004).</i>	32
<i>Figure I.10 : Classification selon l'ordre Strahler.</i>	33
<i>Figure I.11 : Les principaux écoulements d'eau au sein des bassins versants.</i>	34
<i>Figure I.12 : Composition moyenne nationale des ordures ménagères en France (source : ADEME, 2010).</i>	42
<i>Figure I.13 : les grandes étapes de l'eutrophisation (Source: EcoInfo, 2013).</i>	44
<i>Figure I.14 : Les différentes formes de carbone pouvant être trouvés dans l'eau de rivière.</i>	48
<i>Figure I.15 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV Visible.</i>	51
<i>Figure I.16 : Spectre d'absorption de l'eau de rivière (Madon à Lerrain).</i>	52
<i>Figure I.17 : Corrélation entre la dérivée seconde des spectres UV-Visible et la concentration des nitrates pour une campagne de prélèvement le long du Madon.</i>	54
<i>Figure I.18 : Diagramme de Jablonski.</i>	55
<i>Figure I.19 : Une représentation schématique des fractions fluorescentes de la MOD avec leurs longueurs d'onde d'excitation / émission spécifiques.</i>	56
<i>Figure I. 20 : matrices d'excitation –émission (MEEs) pour : (a) les eaux usées et (b) l'eau de rivière « propre », avec B [type tyrosine, T1 et T2 [type tryptophane, A et C1 [type fulvique, C2 [type humique).</i>	61
<i>Figure I.21 : Fluorescence synchrone et diagramme de Jablonski (Patra, 2002).</i>	62
<i>Figure I.22 : Spectre de fluorescence synchrone (SF50) obtenue sur un échantillon d'eau usée domestique (A) et un échantillon d'eau rivière (B).</i>	63
<i>Figure I.23 : Représentation topologique du (E) et du (Z)-stilbène.</i>	64
<i>Figure I.24 : Formules semi-développées des 16 HAP prioritaires selon l'agence environnementale américaine (US EPA).</i>	66
<i>Figure I.25 : Relation générale entre le pourcentage d'ammonium et ammoniac et le pH dans les eaux douces (Chapman, 2002).</i>	68
<i>Figure I.26 : Débit journalier (m³ s⁻¹), les concentrations journalières des nitrates (mg N/L) et les précipitations journalières (mm) dans la rivière de Montoussé, à la sortie du bassin Auradé en France (source: Ferrant et al., 2011).</i>	70

<i>Figure I.27 : Concentrations moyennes en nitrates dans les cours d'eau en France par secteur en 2007.</i>	71
<i>Figure I.28 : Représentation schématique du modèle Riverstrahler.</i>	75
<i>Figure I.29 : Carte géologie du bassin versant de la Moselle.</i>	78
<i>Figure I.30 : a) Précipitations entre 1970-1990 dans le bassin versant de la Moselle. b) Module interannuel des principales rivières dans le bassin versant de la Moselle (Source Garcier, 2000).</i>	79
<i>Figure I.31 : Occupation de sol dans le bassin versant de la Moselle (source : CORINE LAND COVER (2006)).</i>	80
<i>Figure II.1 : Evolution de la population dans les communes traversées par le Madon.</i>	94
<i>Figure II.2 : Les points de prélèvements le long du Madon et la position du projet de recherche participative.</i>	100
<i>Figure II.3 : Évolution de la population pour l'agglomération nancéienne.</i>	102
<i>Figure II.4 : Position du point de prélèvement de l'eau de la Moselle pour la production d'eau potable du grand Nancy et la STEP de Maxéville.</i>	102
<i>Figure II.5 : Les points de prélèvements sur la Meurthe.</i>	110
<i>Figure II.6 : Evolution de la population dans les communes traversées par la Fensch.</i>	111
<i>Figure II.7 : Les points de prélèvements le long de la Fensch.</i>	117
<i>Figure II.8 : bailer lancé pour prélever un échantillon.</i>	118
<i>Figure II.9 : Spectrophotomètre HACH DR/2400.</i>	119
<i>Figure II.10 : chromatographie ionique (Dionex).</i>	121
<i>Figure II.11 : Spectrophotomètre SECOMAM.</i>	122
<i>Figure II.12 : Spectrofluorimètre HITACHI-2500.</i>	122
<i>Figure II.13 : lampe UV utilisée pour les irradiations.</i>	123
<i>Figure III.I.1 : Vologne watershed with all the sampling points (from V27 at the Retournemer lake inlet to VI at the junction with the Moselle river). The position of the paper and textile mills as well as of the wastewater treatment plants is also shown.</i>	126
<i>Figure III.I. 2 : Structures of the four optical brighteners used in the photolysis experiments.</i>	129
<i>Figure III.I.3 : a) Normalized synchronous fluorescence spectra of the four FWAs b) Synchronous fluorescence spectra of the pristine water samples.</i>	131
<i>Figure III.I.4 : Normalized synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm versus irradiation time.</i>	131
<i>Figure III.I.5 : Synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm decay versus irradiation time. a) DAS-1, b) FB28, c) DMA-X, d) CBS-X diluted by pristine water (Meurthe and Vologne).</i>	132
<i>Figure III.I.6 : Normalized synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm versus irradiation time: FWA in H = optical brightener diluted in ultra-pure water, OB in HA sol. = optical brightener diluted in humic acid solution (10 mg/l), HA sol. = hu.</i>	134

<i>Figure III.I.7 : Synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm versus irradiation time, for optical brighteners diluted in pristine water in presence of dyes (yellow, blue and green). a) DAS-1 b) CBS-X.</i>	135
<i>Figure III.I.8 : Synchronous fluorescence spectra ($\Delta\lambda=50$) collected along the Vologne, between points V1 (Jarménil) and V27 near of the source (March 8, 2011).</i>	136
<i>Figure III.I.9 : Monitoring of the Vologne river on March 8, 2011. a) Population b) TLF (solid symbols) and HLF (open symbols) c) COD (open symbols) and N-NH₄ (solid symbols) d) FBI360 (solid symbols) and FBI280 (open symbols).</i>	137
<i>Figure III.I.10 : Historical data on Vologne water quality at Jarménil a) Nitrogen species b) DOC.</i>	138
<i>Figure III.I.11 : Historical data of Neuné water quality at Laveline-devant-Bruyères a) Nitrogen species b) DOC.</i>	140
<i>Figure III.I.12 : Normalization with respect to DOC of total fluorescence, TLF and HLF. ...</i>	141

<i>Figure III.II.1: General geographical features of the Madon basin. a. Lithological and geological structure. b. Land use in the Madon basin (Corine Land Cover (http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/donnees-ligne/li/1825/1097/occupation-sols-corine-land-cover.html), 2006). c. Distribution of population density in the Madon basin (data by administrative ‘towns’, (INSEE (www.insee.fr), 1999)). d. Cattle density (in large cattle unit per km²; data by administrative town, AGRESTE (http://agreste.agriculture.gouv.fr/), 2000).</i>	145
<i>Figure III.II.2 : Variations in the average daily flow of the Madon River in 2011 and 2012 (HYDRO stations).</i>	148
<i>Figure III.II.3 : Mean daily flows (estimated and measured) for the drained surfaces at each sampling point along the Madon River for the two sampling campaigns.</i>	148
<i>Figure III.II.4 : Variation in land use along the Madon watershed.</i>	149
<i>Figure III.II.5 : Biological quality evaluated by the Biological Diatom Index (BDI 2007) for the four water-quality monitoring stations proposed by the Rhin-Meuse Water Agency along the Madon River.</i>	150
<i>Figure III.II.6 : Variations in the dissolved organic carbon N-NH₄⁺ and N-NO₃⁻ for four water-quality monitoring stations proposed by the Rhin-Meuse Water Agency along the Madon River.</i>	151
<i>Figure III.II.7 : Variations in DOC and N-NH₄⁺ along the Madon River for the four sampling campaigns.</i>	152
<i>Figure III.II.8 : Duration curve of daily flow (for 18112 days) in Pulligny and the flow rates during the sampling campaigns.</i>	153
<i>Figure III.II.9 : Variations in the nitrate concentrations for the four sampling campaigns.</i>	154
<i>Figure III.II.10 : Concentrations of N-NH₄⁺, DOC and N-NO₃⁻ at Lerrain in function of the sampling dates.</i>	155
<i>Figure III.II.11 : Historical pollution fluxes (DOC (kg C d⁻¹), N-NH₄⁺ (kg N d⁻¹) and N-NO₃⁻ (kg N d⁻¹)) over time for two stations.</i>	155

<i>Figure III.II.12 : DOC, N-NH₄⁺ and N-NO₃⁻ fluxes for the four sampling campaigns along the Madon River.</i>	156
<i>Figure III.II.13 : Fluxes of N-NH₄⁺, DOC and N-NO₃⁻ at Lerrain for the sampling dates. ..</i>	158

<i>Figure III.III.1 : Variation of land use and watershed surface from the source (station #30) to the junction with the Moselle River (station #1).</i>	163
<i>Figure III.III.2 : Variation of absorbance at 254nm and DOC mg/l along Madon river for four sampling campaigns.</i>	165
<i>Figure III.III.3 : SUVA₂₅₄ variation along Madon River for all sampling campaigns.</i>	166
<i>Figure III.III.4 : E2/E3 variation along Madon river for six sampling campaigns.</i>	167
<i>Figure III.III.5 : variation of the second derivative of the UV-vis spectrum (observed at 225 nm) and the nitrate concentration measured by ion chromatography along the Madon river for two sampling campaigns.</i>	168
<i>Figure III.III.6 : shows an excitation-emission matrix (EEM) and a synchronous fluorescence spectrum (SF50) for the same sample (station #9).</i>	168
<i>Figure III.III.7 : synchronous fluorescence spectra of four sampling campaigns along the Madon river.</i>	169
<i>Figure III.III.8 : variation of the total fluorescence and DOC along the Madon river (for two sampling campaigns).</i>	170
<i>Figure III.III.9 : Examples of fluorescence peaks modeling by the decomposition in Gauss functions.</i>	170
<i>Figure III.III.10 : Peaks intensities B1, B2, B3 and B4 (extracted by the decomposition in Gauss functions) versus DOC (mg/l) for four sampling campaigns.</i>	171
<i>Figure III.III.11 : PCA factor scores versus spectral wavelength. These plots indicate which spectral shapes are associated with the variance in the overall signal, which is used to identify the fluorophores that contribute to the variance in the river water DOM.</i>	172
<i>Figure III.III.12 : DOC (mg/l) and 3PCs yielded from synchronous spectra along the Madon River for four sampling campaigns.</i>	173

<i>Figure III.IV.1 : Historical data from four water quality monitoring stations (Rhin-Meuse Water Agency) for three parameters (conductivity, DOC, and N-NH₄⁺) between 2003 and 2012.</i>	180
<i>Figure III.IV.2 : Biological quality evaluated by the Biological Diatom Index (BDI 2007) for four water quality monitoring stations (are provided by the Rhin-Meuse Water Agency).</i>	181
<i>Figure III.IV.3 : Variations of conductivity, N-NH₄⁺ and DOC for all sampling campaigns between 2010 and 2012.</i>	182
<i>Figure III.IV.4 : Variations of (N-NH₄⁺ and DOC) for all samples collected from Fonteno stream near the confluence with the Meurthe River.</i>	183
<i>Figure III.IV.5 : Conductivity variation for all samples, which were collected from R1 and R2 streams.</i>	184

<i>Figure III.IV.6 : Variation of N-NH₄⁺ and DOC for all samples, which collected from R1 and R2 streams.</i>	184
<i>Figure III.IV.7 : Series of synchronous spectra collected during different sampling trips.</i>	185
<i>Figure III.IV.8 : Normalized SF50 of pure solutions of all main urine components.</i>	186
<i>Figure III.IV.9 : T-F for all sampling campaigns on Meurthe River and the mean values during three years.</i>	187
<i>Figure III.IV.10 : SF50, N-NH₄⁺, conductivity and T-F of samples, which were used in microbiological analysis.</i>	187

<i>Figure III.V.1 : La Paix mine discharge and water level in the mine, Orne River flowrate at Boncourt, hourly rainfall at Metz. Vertical dash lines = sampling campaigns along the Fensch River. The Orne River at Boncourt (32 km far from Fontoy) is the closest gauging station on a watercourse similar to the Fensch River and free from mine water discharges. The Metz weather station is 42 km far from Fontoy and 3P km far from Florange.</i>	193
<i>Figure III.V.2 : Results deduced from four water quality monitoring stations (are provided by The Rhine-Meuse Water Agency) for three parameters (DOC, N-NO₃⁻ and N-NH₄⁺) between 2003 and 2012.</i>	195
<i>Figure III.V.3 : Biological quality of the Fensch River evaluated by the Biological Diatom Index (BDI 2007) in Florange.</i>	195
<i>Figure III.V.4 : a) Sulphate concentrations, b)conductivity, c)DOC concentrations, d)N-NH₄⁺ concentrations along the Fensch river (for five sampling campaigns).</i>	197
<i>Figure III.V.5 : Conductivity (a) and sulphates (b) along the Fensch river (Data from AERM).</i>	198
<i>Figure III.V.6 : Nitrates concentrations along the Fensch River for all sampling campaigns.</i>	198
<i>Figure III.V.7 : variation of SD₂₂₅ and the nitrate concentration measured by ion chromatography along the Fensch River for the sampling campaign of June 29, 2013.</i>	199
<i>Figure III.V.8 : SUVA₂₅₄ variation along Fensch River for all sampling campaigns.</i>	199
<i>Figure III.V.9 : Evolution of E2/E3 along the Fensch River for all sampling campaigns.</i>	200
<i>Figure III.V.10 : Fluorescence spectra (excitation-emission matrix (EEM) and synchronous spectra (SFS)) of three samples (F18, F12 and F3) during the sampling campaign of June 29, 2013.</i>	201
<i>Figure III.V.11 : Synchronous spectra of some PAHs infusions.</i>	202
<i>Figure III.V.12 : Series of synchronous spectra collected during four different sampling trips between the source (Fontoy) and the junction with the Moselle River at Illange.</i>	203
<i>Figure III.V.13 : PCA factor scores versus excitation wavelength for all sampling campaigns.</i>	204
<i>Figure III.V.14 : 3 PCs yielded from synchronous spectra for all sampling campaigns.</i>	205
<i>Figure III.V.15 : Three PCs extracted from synchronous spectra of all downstream samples for all sampling campaigns.</i>	206

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau I.1 : Code de couleurs du SEQ-Eau.</i>	26
---	----

<i>Tableau I.2 : Grille d'appréciation de la qualité générale de l'eau.</i>	26
<i>Tableau I.3 : Grands fleuves et leurs caractères généraux.</i>	31
<i>Tableau I.4 : Les normes des métaux lourds dans les cours d'eau (source SEQ-Eau, 2003).</i> ...	39
<i>Tableau I.5 : Résumé des corrélations observées entre l'intensité de fluorescence des pics observés de différentes matrices d'eaux influencé par des eaux usées et les paramètres classiques de surveillance de l'eau (adapté de Henderson et al, (2009).</i>	58
<i>Tableau I.6 : La longueur d'onde d'excitation et d'émission pour 15 HAP.</i>	66
<i>Tableau I.7 : Modèles de qualité d'eau en rivière O : processus modélisé ; N : processus non modélisé.</i>	76
<i>Tableau I.8 : Densité des stations (Hydro et SIERM) par km de cours d'eau.</i>	81
<i>Tableau II.1 : Les stations de mesure de la qualité de l'eau proposés par AERM, ainsi les stations HYDRO (pour les cours d'eau étudiés).</i>	93
<i>Tableau II.2 : Localisation des les points de prélèvement le long de la rivière Madon.</i>	95
<i>Tableau II.3 : Les points de prélèvement sur la Meurthe. Les stations repérées par un astérisque sont celles ajoutées en 2013.</i>	104
<i>Tableau II.4 : Les points de prélèvement de la Fensch.</i>	112
<i>Table III.I.1 : Locations of sampling points.</i>	128
<i>Table III.I.2 : Correlation matrix</i>	139
<i>Table III.II.1 : Statistics of pollutant fluxes at Xeulley between 2003 and 2012.</i>	157
<i>Table III.III.1 : Summary of Flowrate, DOC, optical parameters and correlations found between these parameters which used to characterize the DOC in river samples for each sampling campaign.</i>	167

Introduction générale

Les écosystèmes d'eau douce englobent un large éventail d'habitats tels que rivières, lacs, zones humides, etc. Ils sont variés dans leur nature, laquelle évolue en fonction du temps du fait de la variabilité climatique à différentes échelles mais aussi de la pression anthropique. En effet, l'augmentation continue de la population mondiale accroît la demande en eau douce, notamment celle utilisée pour la production de nourriture. Si la disponibilité en eau douce est associée au développement socio-économique, un autre facteur est le manque général d'assainissement et de traitement des déchets dans les zones à forte population des pays en développement. La dégradation de la qualité de l'eau est une des causes de la pénurie d'eau pour une utilisation pour l'alimentation humaine, pour l'irrigation des cultures et pour des usages industriels, en particulier dans les régions semi-arides et arides.

En 1990, 1,2 milliard de personnes, soit 20 pour cent de la population mondiale, n'avaient pas accès à une source en eau potable, et environ 50 pour cent de la population mondiale disposaient de services d'assainissement inadéquats (United Nations Commission for Sustainable Development, 1997). La population mondiale s'est accru de 2 milliards d'êtres humains depuis cette date, mais l'accès à l'eau demande encore beaucoup d'efforts, même si 2 milliards d'habitants supplémentaires peuvent disposer de ressources en eau en meilleur état et que 1.8 milliards ont vu leur situation en termes d'assainissement améliorée (GLASS 2012 Report, United Nations).

Les rivières sont des systèmes qui transportent une charge importante de substances sous des formes dissoutes et particulaires liées à des origines à la fois naturelles et anthropiques. La qualité de l'eau d'une rivière est influencée par de nombreux facteurs, impliquant notamment la chimie atmosphérique, la géologie sous-jacente, les changements climatiques et les activités humaines. Ces dernières, qui impliquent le rejet d'effluents industriels et domestiques, l'utilisation de produits chimiques pour améliorer la productivité agricole, le changement d'affectation des terres et les changements de couverture végétale sont les principaux facteurs qui influent sur la qualité des eaux de surface. Les effluents non ou mal traités sont généralement considérés comme des sources ponctuelles de pollution alors que la pollution diffuse provient du ruissellement sur les sols imperméabilisés par l'homme et l'érosion des sols agricoles entraînant pesticides et engrais vers les masses d'eau (OECD, 2012).

En Europe, la Directive Cadre sur l'Eau a établi un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Cette directive fixe explicitement un objectif de "bon état" des

différents milieux aquatiques de la communauté (cours d'eau, lacs, eaux souterraines, eaux côtières) à atteindre (si possible) à l'horizon 2015. Cela passe par l'interdiction de l'utilisation de certaines substances, par une maîtrise des rejets et par une restauration de ces milieux, mais aussi par une meilleure estimation de la pollution, en termes de concentrations et de flux et de la résilience des cours d'eaux.

Le suivi d'un seul paramètre est, le plus souvent, insuffisant pour déterminer l'origine précise de la pollution dans les cours d'eau car la plupart des polluants sont générés par de multiples activités. Pour avoir plus d'informations sur l'origine et le comportement de la pollution, il est préférable de suivre plusieurs paramètres. Les impacts des activités anthropiques sur le fonctionnement des cours d'eau sont étudiés à partir d'un certain nombre de polluants spécifiques tels que nitrates et phosphates issus des activités agricoles, métaux lourds liés à des activités industrielles mais aussi à partir de la matière organique qui regroupe un ensemble complexe de substances plus ou moins bien définies. Au cours des dernières années des méthodes optiques (spectroscopie UV-visible, fluorescence) ont été proposées pour aider à mieux comprendre la composition de la fraction dissoute de cette matière organique et la relier à la qualité des masses d'eau et aux pressions qui s'y appliquent.

La Moselle est une rivière transfrontalière, affluent du Rhin, qui prend sa source dans le Nord-Est de la France. Son bassin versant (11 480 km²) rassemble une population d'environ 2 millions d'habitants. La pollution générée par les activités humaines dans la partie française du bassin versant de la Moselle impacte la qualité des eaux de surface en aval, et donc celle du Rhin. C'est dans ce bassin versant que se situent les quatre cours d'eau qui ont retenu notre attention.

Notre but est de mettre en œuvre une méthodologie, basée sur des plans d'échantillonnage à pas spatial fin, sur des analyses pour certaines classiques, pour d'autres plus novatrices et rapides, pour estimer leur état chimique et les flux de pollutions qu'ils transportent vers l'aval.

Ce travail est organisé en trois grands chapitres :

Le **chapitre I** présente une étude bibliographique sur les notions de processus hydrologiques, les typologies et origines des pollutions aquatiques et les indicateurs de la qualité des eaux de surface. Nous avons abordé aussi l'état de l'art de la modélisation de la qualité de l'eau des rivières. Finalement, ce chapitre précise les caractéristiques du bassin versant de la Moselle.

Le **chapitre II** décrit les zones d'étude et les points de prélèvement et résume les principales méthodes analytiques employées pour la caractérisation des eaux de surface.

Le **chapitre III** présente les résultats, organisés sous forme d'articles (accepté, soumis ou à soumettre) et les discute. Il est divisé en cinq parties :

La **partie III-I** est consacrée à la **Vologne**, rivière des Vosges le long de laquelle se sont développées des activités industrielles, notamment textiles et papetières, grandes utilisatrices d'eau. Notre propos a été de développer une méthode, basée sur la spectroscopie de fluorescence, pour détecter la présence d'un certain type de polluant, les azurants optiques. Ceux-ci sont certes associés aux eaux grises domestiques (contenant des détergents), mais aussi à des effluents industriels provenant des industries textiles et/ou papetières.

Les **parties III-II et III-III** sont consacrées au **Madon**, un affluent de la Moselle aux caractéristiques plutôt agricoles. Une des difficultés rencontrées dans l'estimation des flux de pollution est la nécessité d'avoir des informations sur les concentrations en polluant mais aussi sur les débits aux différents points d'échantillonnage. Or le nombre de stations de mesure de débit est parfois très limité. Dans la **partie III.II** une méthode a été donc développée et appliquée au Madon pour calculer les débits journaliers moyens de pollution à chaque station d'échantillonnage pour chaque période d'échantillonnage à partir de données géographiques. Cette méthode permet ensuite d'évaluer les flux de pollution.

Les **parties III-III à III-V** sont consacrées à la mise en œuvre conjointe de deux méthodes optiques (spectroscopie UV-visible et spectroscopie de fluorescence synchrone) pour caractériser la matière organique soluble transportée par trois cours d'eau associés à des bassins versants très différents :

- Le **Madon**, dont les caractéristiques agricoles ont déjà été évoquées, mais qui traverse de nombreuses agglomérations petites ou moyennes, avec des risques de rejet de pollution domestique plus ou moins bien traitée
- La **Meurthe**, dans sa traversée de l'agglomération du Grand Nancy (environ 450 000 habitants), qui est donc une rivière urbaine que rejoignent plusieurs ruisseaux péri-urbains et déversoirs d'orage, mais qui est aussi impactée par des rejets industriels issus de la production de carbonate de soude, immédiatement en amont de l'agglomération.
- La **Fensch**, le plus petit affluent de la Moselle considéré dans notre travail et qui s'écoule dans le Nord de la Lorraine: il est fortement impacté par des rejets industriels (exhaure de mines de fer, sidérurgie) mais aussi domestiques et présente une matière organique dissoute au profil très particulier.

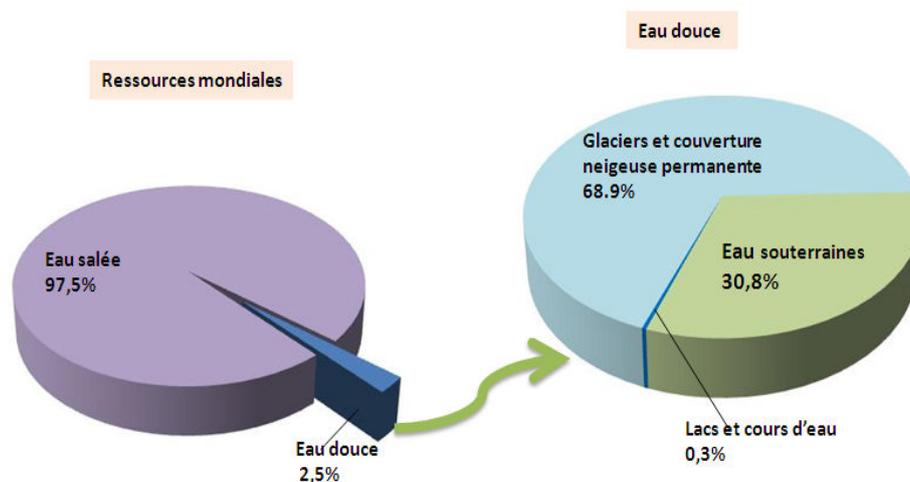
Le traitement des données fournies par les méthodes optiques est basé sur le calcul d'indicateurs globaux, l'identification de substances par des outils mathématiques ou sur une analyse globale par un outil statistique (analyse en composantes principales).

Une **conclusion générale** permettra ensuite de tirer des enseignements de ces différents résultats et de proposer des pistes pour des travaux futurs.

CHAPITRE I. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

L'eau est très présente sur notre planète. Ainsi, vue de l'espace, la Terre apparaît bleue, les océans recouvrant près des trois quarts de la surface terrestre (71%). La totalité de l'eau sur Terre représente un volume d'environ 1,4 milliard de km³, disponible sous forme liquide, solide ou gazeuse. Cependant, la majeure partie de l'eau (97,5 %) est contenue dans les océans, et est salée, ce qui la rend inutilisable par l'Homme. L'eau douce ne représente que 2,5% de l'eau sur Terre. Sur ces 2,5 % d'eau douce, 99 % sont très difficilement exploitables : 68,9% sont gelés au niveau des calottes polaires et dans les glaciers et 30,8 % sont profondément enfouis dans le sous-sol (Figure I.1). Sur toute l'eau présente sur la Terre, moins de 1 % est donc véritablement disponible pour les êtres vivants qui en dépendent, soit environ 9 millions de km³. Selon Hoekstra et al. (2012), entre 1996 et 2005, 9 087 milliards de mètres cubes d'eau ont été consommés chaque année à travers la planète. L'agriculture en a englouti 92 %, notamment du fait de l'irrigation intensive des céréales telles que le maïs, le blé ou le riz (27 % de l'utilisation d'eau douce), ainsi que de la production de viande (22 %) et de produits laitiers (7 %).



Source : Shikomanv et Rodda 2003

Figure I.1 : Schéma de la répartition des ressources en eau au niveau mondial.

Une distinction très importante doit être faite entre prélèvement et consommation d'eau (Figure I.2). Les prélèvements désignent le volume d'eau captée artificiellement dans les cours d'eau ou les nappes phréatiques pour un usage agricole, industriel ou domestique. Une partie de l'eau prélevée est rendue au milieu. Cette proportion peut aller de 97% pour l'eau utilisée pour le refroidissement des centrales nucléaires à quelques pour cent seulement dans l'agriculture

irriguée moderne, où presque toute l'eau est utilisée par les plantes. Seule l'eau non restituée (le plus souvent évaporée ou incluse dans le produit final) est considérée comme consommée.

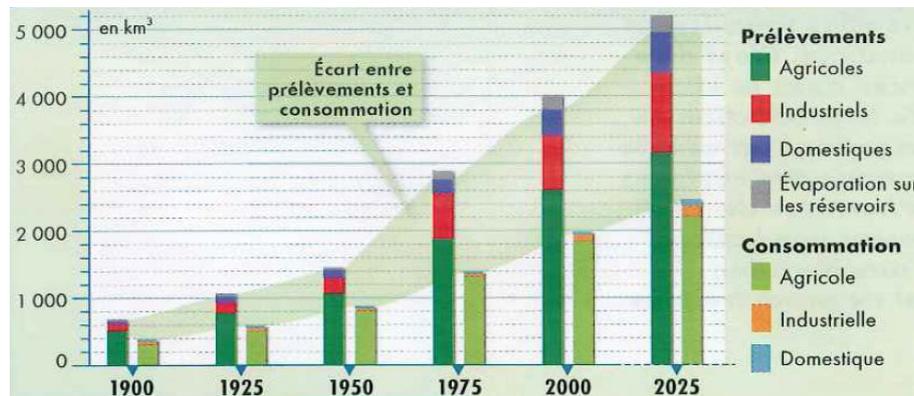


Figure I.2 : La consommation et le prélèvement de l'eau en km³ par secteur (au niveau mondial). Source ONU, 2006 ; Shiklomanova et Radda, 2003 ; FAO, Aquastat, 2008.

En France, sous forme de précipitations, 440 milliards de m³ d'eau tombent sur le sol chaque année. De ces flux en perpétuel renouvellement, 61% s'évapore, 16% alimente les cours d'eau et 23% s'infiltré dans le sol pour aller recharger les nappes souterraines (La gestion de l'eau en France, 2008). En 2009, 33 400 millions de m³ ont été prélevés au total en France : 64 % pour la production d'électricité, 17 % pour l'eau potable, 10 % pour les besoins de l'industrie et 9 % pour l'irrigation (Figure I.3). 18 % proviennent des eaux souterraines et 82 % des eaux de surface. Grâce à près de 35 000 points de captage, les besoins en eau potable sont couverts à 60% par les eaux souterraines qui sont généralement de bonne qualité et moins vulnérables aux pollutions, 30% le sont par des eaux de surface (rivières, fleuves) qui sont exposées à tous les types de pollution et de disponibilité variable selon les saisons. Le volume et la qualité des eaux diffèrent selon les régions en fonction du type de sous-sol, des pollutions liées aux activités et des traitements qui sont alors nécessaires, du climat, du niveau de la demande (Eau France, 2012).

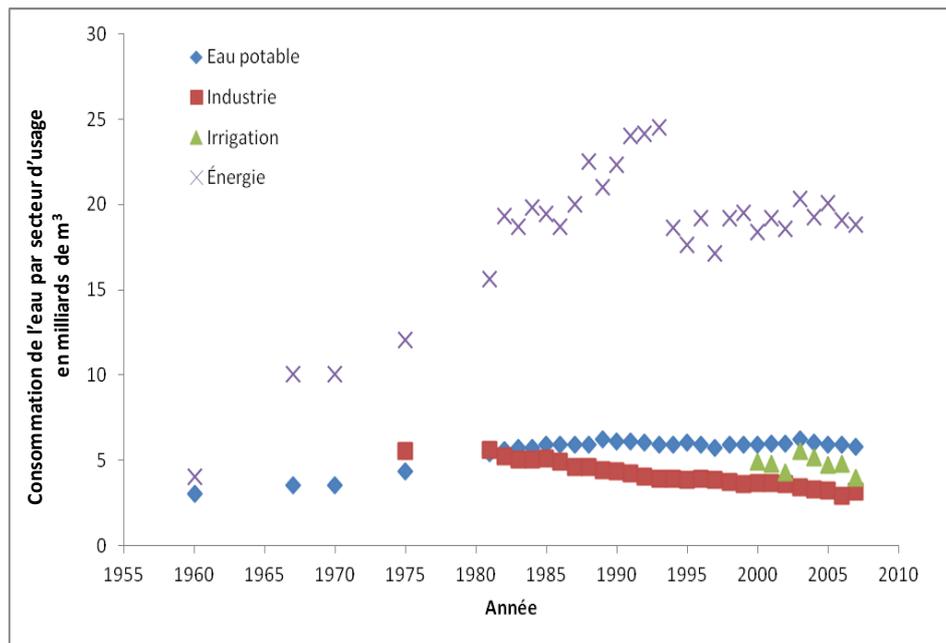


Figure I.3 : Consommation de l'eau en France par secteur d'usage (source : Eau France, 2012).

Les fleuves et les rivières ont joué un rôle majeur dans l'essor des principales civilisations du monde, comme par exemple le Nil, le Niger, le Tigre, l'Euphrate, l'Indus, le Gange, le Yang Tsé Kiang et le Danube. Historiquement, les premières civilisations se sont établies le long des rivières car celles-ci offraient des axes de transport et les ressources en eau nécessaires. Actuellement les rivières présentent toujours un rôle important dans nos sociétés (Rafferty et al., 2011):

- Les rivières sont un milieu riche et présentent un grand intérêt en tant que gisement de biodiversité et corridor de circulation, utile à l'agriculture et à l'ensemble de la collectivité
- Elles sont la ressource essentielle en « eau de ville » (plus de 75%) et nécessite une gestion et une maîtrise de la qualité du milieu aquatique et de la quantité disponible dans la durée.
- Les rivières sont des lieux d'une grande productivité sur le plan agricole mais aussi en termes de biomasse et d'arbres.
- En tant qu'exutoire et évacuateur principal des excès d'eau et des pollutions, la limitation et l'élimination à la source des pollutions est un objectif incontournable, confirmé par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE 2000, Union Européenne).

La rivière est un milieu aquatique fortement influencé par son bassin versant (Lenhart et al., (2008) dont elle recueille les eaux de pluie et les sédiments qui forment son lit. Elle se compose

de trois éléments principaux (Figure I.4), intimement liés les uns aux autres par les circulations d'eau :

- le lit mineur : c'est la partie de la vallée utilisée en temps normal (en dehors des périodes de grandes eaux) pour l'écoulement des eaux de la rivière ;
- le lit majeur : c'est la zone occupée par les eaux de la rivière au moment des crues. Des forêts et des prairies alluviales y abritent une faune et une flore très diversifiées ;
- la nappe alluviale : nappe de surface en interaction forte avec le cours d'eau (alimentation, drainage, vidange).

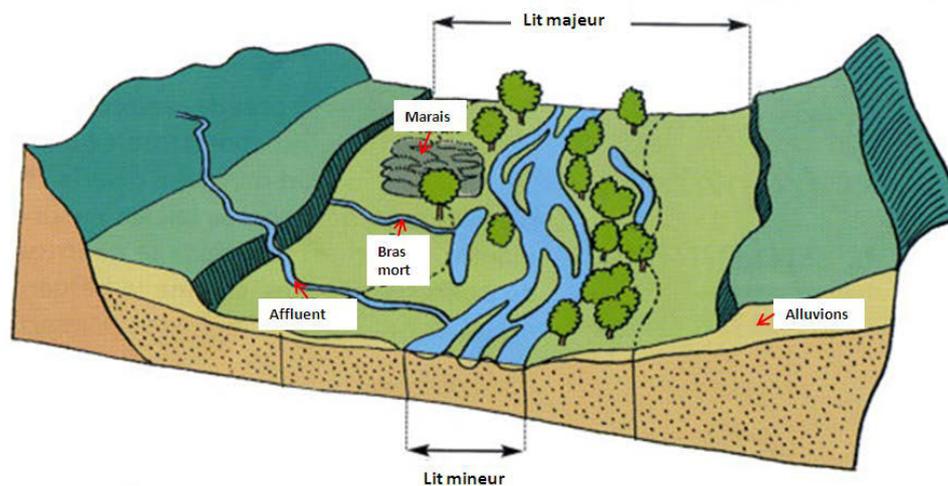


Figure I.4 : Schéma montre les éléments principaux d'une rivière (Source : Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse, 2005).

La plupart des cours d'eau ont été profondément remaniés par l'homme :

- restructuration de la forme du lit par la construction de digues, le bétonnage des berges ou la coupure de méandres (navigation, urbanisation...) ;
- implantation de barrages pour la production d'hydroélectricité ;
- extraction de graviers et de sables.

Ces aménagements ont des répercussions, parfois irréversibles, sur le fonctionnement des milieux aquatiques :

- les digues entravent la circulation d'eau entre le lit majeur, le lit mineur et la nappe alluviale en période de crue, provoquant des impacts sur la nappe (perturbation de la recharge, plus grande sensibilité aux pollutions) voire la disparition de la forêt alluviale qui joue un rôle de filtre des polluants entre le milieu terrestre et la rivière ;
- les barrages modifient les écoulements et le transit des sédiments qui sont essentiels au fonctionnement de la rivière ;

- l'extraction de graviers entraîne un enfoncement du lit du cours d'eau qui peut conduire à l'assèchement des nappes et à une érosion excessive du lit et des berges menaçant alors la stabilité des ponts.

En 1961, un groupe d'experts de la Commission Economique des Nations Unies pour l'Europe a donné à la pollution d'un cours d'eau la définition suivante (Aspe et Jacqué, 2012) : « Un cours d'eau est considéré comme pollué lorsque la composition ou l'état de ses eaux sont modifiés dans une mesure telle que celles-ci se prêtent moins facilement à toutes les utilisations auxquelles elles pourraient servir à leur état naturel ou à certaines d'entre elles ». L'état et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques dépendent initialement des conditions climatiques, morphologiques, géographiques, etc. Mais l'activité humaine contribue très largement à modifier les caractéristiques tant en termes de quantité, de qualité ou de morphologie de ces milieux. Les écosystèmes aquatiques sont soumis aux pollutions, la plupart du temps engendrées par l'Homme, et sont ainsi modifiés et dégradés.

L'altération d'un des paramètres du milieu peut provoquer une perturbation générale de tout l'équilibre naturel. La pollution de l'eau est un des principaux facteurs de dégradation. De nombreuses substances sont apportées par les eaux de drainage ou de ruissellement lessivant les excès d'engrais et les produits phytosanitaires. Il s'y ajoute :

- les eaux résiduaires des agglomérations, enrichies en azote, matières organiques, détergents qui libèrent du phosphore,
- les eaux résiduaires industrielles, contenant une variété de produits minéraux et toxiques qui pourront agir comme polluants de manière plus directe.

Du point de vue légal en France, la première prise en compte significative des préoccupations environnementales dans la législation française, relative à la gestion de l'eau, date du 16 décembre 1964 avec la promulgation de la première loi sur l'eau (loi n° 64-1245). Cette loi avait pour objet « la lutte contre la pollution des eaux et leur régénération, dans le but de satisfaire ou de concilier les exigences : i) de l'alimentation en eau potable des populations et de la santé publique ; ii) de l'agriculture, de l'industrie, des transports et de toutes autres activités humaines d'intérêt général ; iii) de la vie biologique du milieu récepteur et spécialement de la faune piscicole ainsi que des loisirs, des sports nautiques et de la protection des sites. ».

La loi sur l'eau du 3 janvier 1992 (loi n° 92-3) a franchi une étape supplémentaire dans la prise en compte des milieux aquatiques : « L'eau fait partie du patrimoine commun de la nation. Sa protection, sa mise en valeur et le développement de la ressource utilisable, dans le respect des équilibres naturels, sont d'intérêt général. » Elle définit également la notion de « gestion

équilibrée » de la ressource en eau. Cette gestion équilibrée vise à assurer la préservation des écosystèmes aquatiques, des sites et des zones humides.

Les Agences de l'Eau (1999) ont ainsi développé un système d'évaluation de sa qualité (SEQ) reposant sur trois volets :

- ✓ La physico-chimie de l'eau (SEQ-Eau) ;
- ✓ Le milieu physique (SEQ-Physique) pour en apprécier le degré d'artificialisation ;
- ✓ Les éléments biologiques (SEQ-Bio), anticipant la démarche européenne.

Tableau I.1 : Code de couleurs du SEQ-Eau.

Indices de qualité	Classes de qualité
80	TRES BONNE
60	BONNE
40	PASSABLE
20	MAUVAISE
0	TRES MAUVAISE

Tableau I.2 : Grille d'appréciation de la qualité générale de l'eau.

Paramètres	Unités	Classes de qualité				
		24	25.5	27	28	> 28
Température	°C	24	25.5	27	28	> 28
Oxygène dissous	mg/L O ₂	8	6	4	3	< 3
pH	(-) min	6.5	6	5.5	4.5	< 4.5
	(-) max	8.2	8.5	9	10	> 10
Conductivité	mS/cm	2.5	3	3.5	4	> 4
Turbidité	NTU	15	35	70	105	> 105
Ammonium (NH ₄ ⁺)	mg/L	0.5	1.5	4	8	> 8
COD	mg/L	5	7	10	12	> 12
Nitrates	mg/L	2	10	25	50	> 50
Phosphates	mg/L	0.1	0.5	1	2	> 2
Chlorures	mg/L	62.5	125	190	250	> 250
Sulfates	mg/L	62.5	125	190	250	> 250
Calcium	mg/L (min)	24	18	12	0	
	mg/L (max)	160	230	300	500	
Magnésium	mg/L	50	75	100	400	> 400
Sodium	mg/L	200	225	250	750	> 750
Potassium	mg/L	12	13.5	15	70	> 70

Au niveau européen la Directive Cadre sur l'Eau adoptée le 23 Octobre 2000 et publiée au Journal Officiel des Communautés Européennes le 22 Décembre 2000 entend impulser une réelle politique européenne de l'eau, en posant le cadre d'une gestion et d'une protection des eaux par district hydrographique équivalent aux «bassins hydrographiques» développés en France depuis les années 1960. Cette directive cadre a été transposée en droit français le 21 avril 2004. Elle innove en définissant un cadre européen pour la politique de l'eau et en instituant une approche globale autour d'objectifs environnementaux avec une obligation de résultats. Elle fixe un objectif clair et ambitieux : le bon état des eaux souterraines, superficielles et côtières en Europe en 2015, date butoir pour atteindre l'objectif. Des dérogations sont admises et encadrées à condition de les justifier. Ce bon état est défini par des paramètres écologiques, chimiques et quantitatifs et s'accompagne :

- d'une réduction ou d'une suppression des rejets de certaines substances classées comme dangereuses ou dangereuses prioritaires
- d'absence de dégradation complémentaire pour les eaux de surface et les eaux souterraines,
- du respect des objectifs dans les zones protégées c'est à dire là où s'appliquent déjà des textes communautaires dans le domaine de l'eau.

La directive reprend à son compte l'ensemble des directives existantes et intègre les thématiques de l'aménagement du territoire et de l'économie dans la politique de l'eau. Elle se veut être un véritable outil de planification, intégrateur des différentes politiques sectorielles, pour mieux maîtriser les investissements ayant un impact direct ou indirect sur l'eau.

La DCE fixe un calendrier précis aux Etats Membres afin d'atteindre les objectifs qu'elle leur assigne. Les grandes étapes, auxquelles ont été ajoutées des étapes nationales de mise en œuvre de la DCE, sont les suivantes :

2004 : présentation de l'état des lieux. Elle permet l'identification des masses d'eau susceptibles de ne pas atteindre le bon état en 2015 et les questions importantes qui se posent au niveau du bassin.

2005 : début de la démarche de révision du schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux (SDAGE).

décembre 2006 : mise en place d'un programme de surveillance de l'état des eaux et date limite pour la consultation du public sur le calendrier d'élaboration du plan de gestion.

décembre 2008 : date limite pour la consultation du public sur le projet de plan de gestion (Art. 14).

2009 : publication du premier plan de gestion et du programme de mesures correspondant au SDAGE révisé,

décembre 2015 : vérification de l'atteinte des objectifs, assortie si besoin d'un second plan de gestion ainsi que d'un nouveau programme de mesures.

décembre 2021 : date limite pour le premier report de réalisation de l'objectif.

décembre 2027 : dernière échéance pour la réalisation des objectifs.

I. Notions et processus hydrologiques

I.1. Le cycle de l'eau

L'eau de la Terre est toujours en mouvement, et le cycle naturel de l'eau, aussi connu comme le cycle hydrologique, décrit le mouvement continu de l'eau, au-dessus et en dessous de la surface de la Terre. Le volume d'eau présent à la surface du globe sous ses trois états (liquide, solide et gazeux) est considéré comme fini. Le cycle atmosphérique global de l'eau est caractérisé par une évaporation excédentaire par rapport aux précipitations au-dessus des océans, le surplus était exporté par l'atmosphère et les nuages au-dessus des continents. Comme le montre la **Figure I.5** l'eau contenue dans l'atmosphère représente une petite partie des ressources en eau dans notre planète.

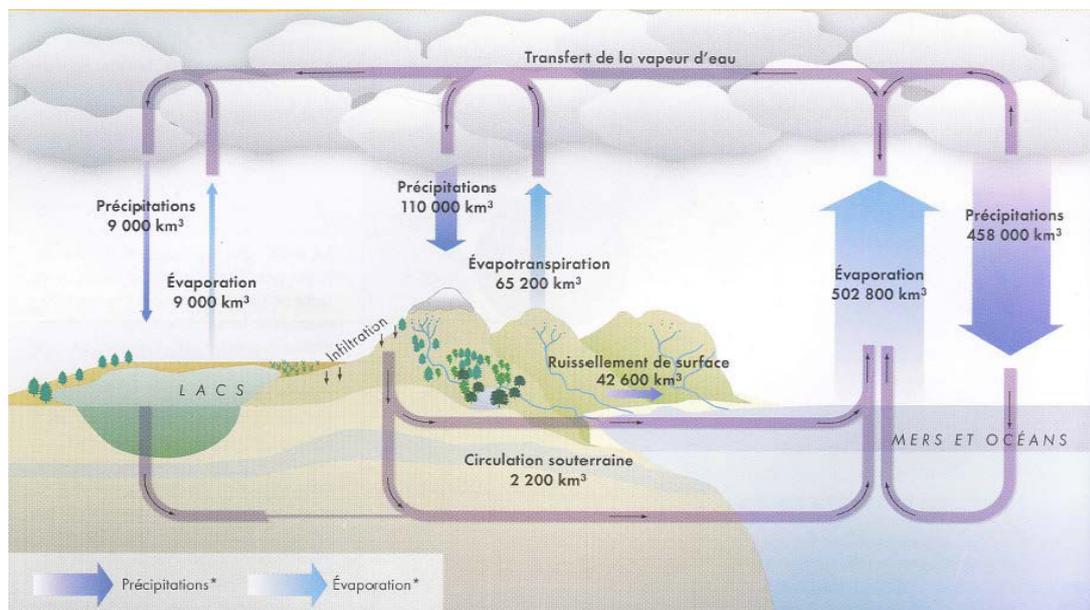


Figure I.5 : : Cycle global de l'eau (d'après ONU, 2006 ; Académie des sciences, 2006).

I.2. Notion de bilans

La quantification des volumes d'eau présents dans les différents compartiments du cycle de l'eau à toute échelle d'espace et de temps est une des questions essentielles à résoudre dans les problèmes de recherche ou d'aménagement en hydrologie. La forme de l'équation suivante donne la formulation générale du bilan hydrologique :

$$Q = P - ET + \Delta R ;$$

Avec : P = Pluie ; E = Évaporation et transpiration ; Q = Écoulement ; ΔR = variation des réserves en eau du sol et du sous sol. Le calcul du bilan hydrologique d'un bassin versant présente différents intérêts, tant pour des démarches de recherche qu'en termes de gestion. En effet, pour pouvoir quantifier les trois premiers termes du bilan, il s'agit de les mesurer ou calculer pour une même portion de bassin versant. Il est possible d'estimer le terme ΔR en termes de temps mais en termes d'espace cela pose des problèmes ce qui renvoie à la notion de bassin versant.

I.3. La notion de bassin versant

I.3.1. Définition

Un bassin versant est l'ensemble du territoire drainé par une rivière et de ses affluents; une zone caractérisée par les eaux de ruissellement étant transmise au même exutoire (Figure I.6).

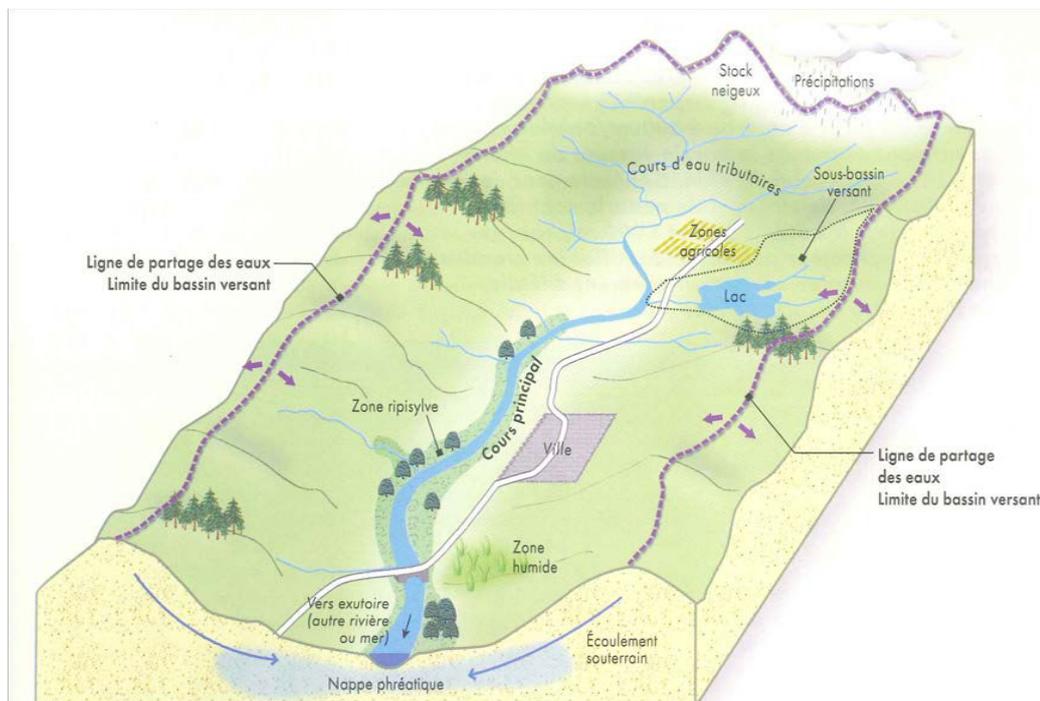


Figure I.6 : Schéma d'un bassin versant (Blanchon, 2013).

On définit différents bassins versants en fonction de l'échelle de travail ou d'étude, depuis les parcelles de quelques dizaines de mètres carrés (un minuscule affluent) à plusieurs millions de km² comme pour l'Amazonie dont le bassin hydrographique s'étend sur environ 6,95 millions de km². Le bassin versant est limité par des frontières naturelles : les lignes de crêtes ou lignes de partage des eaux. De part et d'autre de ces lignes, les eaux des précipitations et des sources, ainsi que tous les éléments dissous ou en suspension (sédiments, pollution...), s'écoulent vers

des exutoires séparés. Un bassin versant peut être défini non seulement pour des eaux superficielles (bassin versant hydrographique ou topographique) mais aussi pour des eaux souterraines (bassin versant hydrogéologique). Il s'agit alors du bassin versant « réel ». Le bassin versant topographique sous-entend que le sol est imperméable. Les bassins versants hydrogéologiques sont définis non pas à partir des lignes de crêtes topographiques, mais à partir des lignes de crêtes piézométriques (hauteur d'eau dans le sol) (Figure I.7).

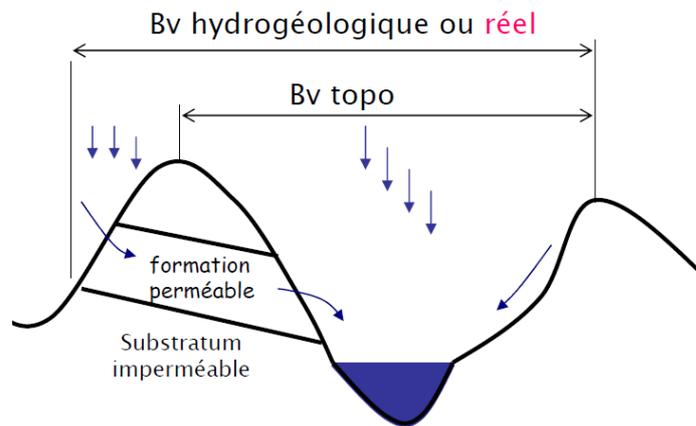


Figure I.7 : Différence entre BV topographique et BV hydrogéologique (Musy et Higy, 2004).

Une carte de localisation des vingt bassins versants les plus grands dans le monde (Figure I.8) met en évidence la relation existant entre la taille de ceux-ci et le caractère massif des continents dans lesquels ils s'insèrent.

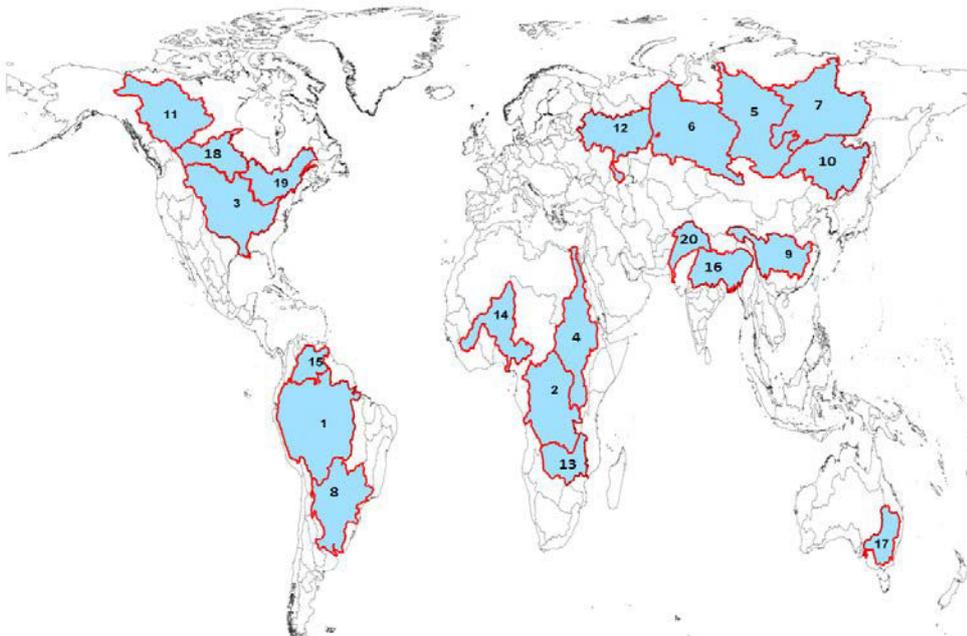


Figure I.8 : Grands bassins versants (Source FAO GeoNetwork).

Tableau I.3 : Grands fleuves et leurs caractères généraux.

	Bassin	superficie (millions de km ²)	Débit moyen en m ³ /sec	Longueur (km)
1	Amazone	6.95	290000	6800
2	Congo	3.8	41800	4700
3	Mississippi	3.22	18000	3780
4	Nil	3	2830	6700
5	Ienisseï	2.69	19800	4093
6	Ob	2.48	12760	3650
7	Lena	2.42	16300	4400
8	Paraná	2.34	16800	4099
9	Changjiang	1.96	31900	6300
10	Amour	1.84	11000	4354
11	Mackenzie	1.8	9700	1738
12	Volga	1.38	1270	1500
13	Zambèze	1.35	3500	2750
14	Niger	1.1	6000	4184
15	Orénoque	1.08	36000	2140
16	Gange	1.07	12230	2510
17	Murray	1.07	450	134
18	Nelson	1.07	2400	660
19	Saint-Laurent	1.03	16800	1197
20	Indus	0.95	6600	3200

I.3.2. Caractéristiques

Les bassins versants sont des entités spatiales avec une dimension verticale souvent faible (et mal connue) par rapport aux dimensions horizontales. Ils sont caractérisés par des traits morphométriques (surface et forme du bassin, élévation, pente, orientation) ainsi que par des typologies géophysiques (lithologie, pédologie) et d'occupation humaine (cultures, urbanisation). Ces caractéristiques influencent fortement la réponse hydrologique et notamment le régime d'écoulement en période de crue ou d'étiage (Musy et Higy, 2004). Un bassin versant est l'aire de réception des précipitations et d'alimentation des cours d'eau donc les débits sont liés à la surface. La forme d'un bassin versant influence l'allure de l'hydrogramme à l'exutoire. Par exemple, une forme allongée favorise, pour une même pluie, les faibles débits de pointe en raison des temps d'acheminement de l'eau à l'exutoire plus importants. Par contre, les bassins en forme d'éventail présentant un temps de concentration plus court, auront des débits de point plus importants, toute chose étant égale par ailleurs (Figure I.9). La pente moyenne est une caractéristique importante qui renseigne sur la topographie du bassin. Elle est considérée comme une variable indépendante. Elle donne une bonne indication sur le temps de parcours du

ruissellement direct, donc sur le temps de concentration, et influence directement le débit de pointe lors d'une averse.

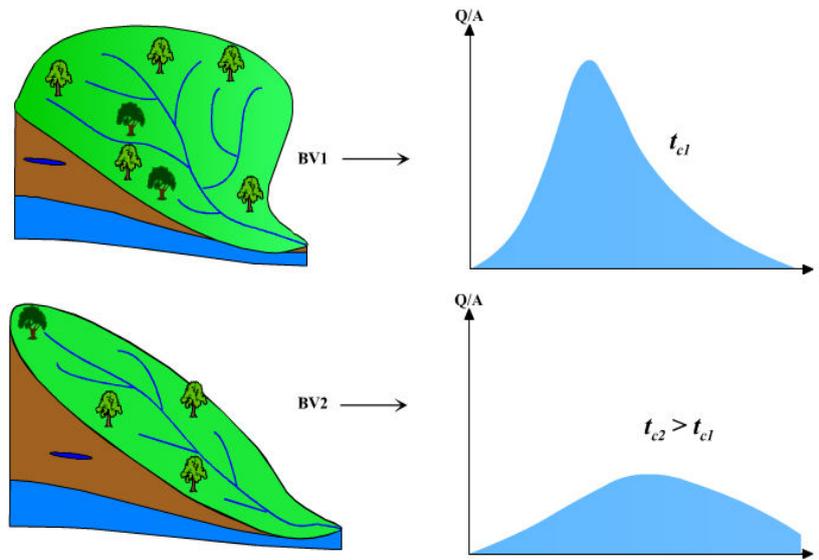


Figure I.9 : Influence de la forme du bassin versant sur l'hydrogramme de crue (Musy et Higy, 2004).

La géologie du substratum influence l'écoulement de l'eau souterraine et également le ruissellement de surface. Dans ce dernier cas, les caractères géologiques principaux à considérer sont la lithologie (nature de la roche mère) et la structure tectonique du substratum. Un bassin à substratum imperméable présente une crue plus rapide et plus violente qu'un bassin à substratum perméable, soumis à une même averse. Ce dernier retient l'eau plus aisément, et en période de sécheresse, un débit de base sera ainsi assuré plus longtemps. Néanmoins, le substratum peut absorber une certaine quantité d'eau dans les fissures et diaclases des roches naturellement imperméables ou dans les formations rocheuses altérées (Musy et Higy, 2004). L'occupation du sol influence aussi l'écoulement en surface. Le couvert végétal retient, selon sa densité, sa nature et l'importance de la précipitation, une proportion variable de l'eau atmosphérique. Cette eau d'interception est en partie soustraite à l'écoulement. Par ailleurs, cette couverture conduit à une limitation du ruissellement. A l'inverse, les surfaces imperméabilisées, qui limitent l'infiltration et donc la recharge des nappes, provoquent une augmentation du volume d'écoulement et surtout une réduction du temps de concentration.

I.3.3. Réseau hydrographique

Le réseau hydrographique se définit comme l'ensemble des cours d'eau naturels ou artificiels, permanents ou temporaires, qui participe à l'écoulement. La classification d'un réseau

hydrographique est une manière de hiérarchiser l'ensemble des branches de ce réseau en attribuant à chacune une valeur qui caractérise son importance. Cette classification, qui peut être reprise au niveau des stations de mesure, aide à la définition du cours d'eau et permet des comparaisons entre réseaux hydrographiques différents. Il existe beaucoup de classifications et d'indices de classement qui servent à préciser les spécificités de chaque réseau et comme exemple la classification de Strahler.

La classification de Strahler (1952) est la méthode la plus couramment utilisée pour définir les cours d'eau. Elle consiste à ordonner les cours d'eau selon leur importance, de la source jusqu'à l'exutoire.

Les principes de cette classification de Strahler (Figure I.10) sont les suivants:

- Tout cours d'eau dépourvu de tributaires est d'ordre un.
- Le cours d'eau formé par la confluence de deux cours d'eau d'ordre différent prend l'ordre du plus élevé des deux.
- Le cours d'eau formé par la confluence de deux cours d'eau du même ordre est augmenté de un.
- On attribue alors à un bassin versant l'ordre de son cours d'eau principal. Il en va de même pour ses sous-bassins versants.

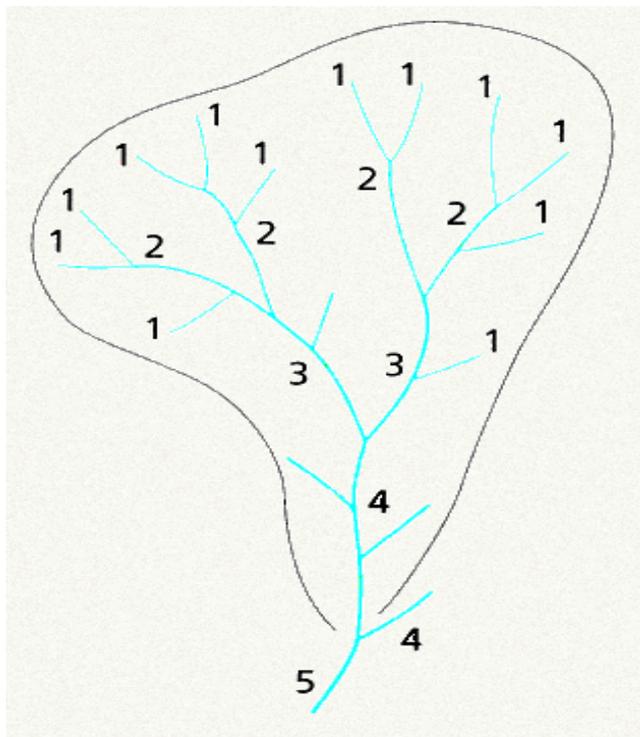


Figure I.10 : Classification selon l'ordre Strahler.

I.4. Les transferts de l'eau au sein des bassins versants

De manière générale, le devenir de l'eau dans un bassin versant après une précipitation peut être schématisée sous deux cheminements principaux : d'une part le ruissellement et d'autre part les écoulements souterrains alimentés par l'infiltration (percolation et écoulement de nappe). Les différents processus d'écoulement et de transferts au sein des hydrosystèmes sont synthétisés dans la (Figure I.11).

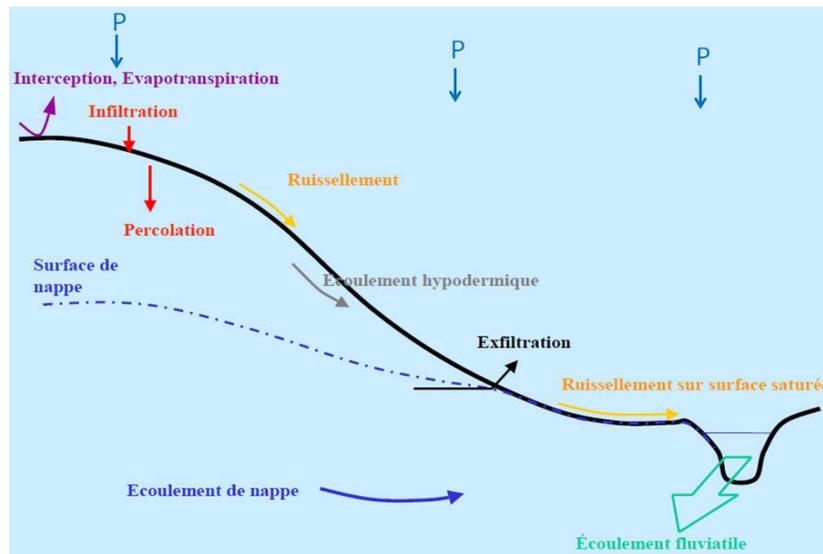


Figure I.11 : Les principaux écoulements d'eau au sein des bassins versants.

I.4.1. Les précipitations et l'évapotranspiration

On appelle précipitation l'eau qui tombe de l'atmosphère sous forme liquide ou solide. Elle résulte de la condensation de l'humidité dans l'atmosphère en raison du refroidissement d'un volume d'air. Les précipitations constituent la composante fondamentale de l'hydrologie et la connaissance de cet apport d'eau au sol est essentielle pour comprendre l'état des réserves en eau de sol, la recharge des nappes et le régime des cours d'eau. La précipitation se produit sous diverses formes. La pluie est une précipitation qui est à l'état liquide lorsqu'elle atteint le sol. Les précipitations qui tombent sur le sol à l'état solide ne peuvent pas faire partie du ruissellement jusqu'à ce que la fusion se produise. Le temps entre la chute et la fonte, qui induit un stockage et surtout une accumulation de cette eau sous forme solide, conditionne profondément le régime du cours d'eau. Après la chute, la pluie subit des prélèvements successifs (Cosandey et al., 2012) qui permettent de qualifier une pluie en terme de :

- Pluie nette, pour la pluie qui arrive au sol après les prélèvements de l'interception.
- Pluie utile, pour la pluie qui reste après l'évaporation.

- Pluie efficace, terme utilisé par les hydrogéologues, est celle qui participe aux écoulements (la partie qui attient la nappe et recharge la réserves hydrologique et la partie qui ruisselle jusqu'au cours d'eau.).

L'évaporation est le processus par lequel l'eau de la surface des terres et de l'eau est transformée en vapeur d'eau et retourne dans l'atmosphère. Il se produit continuellement lorsque l'air est saturé et les températures sont suffisamment élevées. L'évaporation à partir des océans est le principal mécanisme qui supporte la partie du cycle de l'eau de la surface vers l'atmosphère. La grande surface des océans (plus de 70 pour cent de la surface de la Terre est recouverte par les océans) offre la possibilité que l'évaporation se produise à grande échelle. À l'échelle mondiale, la quantité d'eau évaporée est environ la même que la quantité d'eau rendue à la Terre sous forme de précipitations. Mais l'évaporation est plus répandue dans les océans que les précipitations, tandis que sur la terre, les précipitations dépassent régulièrement l'évaporation. La plus grande partie de l'eau qui s'évapore des océans retombe dans les océans sous forme de précipitations. Seulement environ 10 pour cent de l'eau évaporée des océans est transporté sur la terre et tombe sous forme de précipitations. Dans un bassin versant, l'évaporation se produit de plusieurs façons : l'évaporation de la pluie et de la neige interceptée, l'évaporation du sol nu et plans d'eau, tels que les étangs, les lacs et les cours d'eau, et la transpiration des feuilles (Redding et Devito, 2008). L'évapotranspiration regroupe à la fois les flux d'évaporation physique et de transpiration biologique. La transpiration est l'élimination physique de l'eau du bassin versant par les actes de la vie liés à la croissance de la végétation. Dans le processus de la respiration, les plantes au sens large consomment l'eau du sol et de la vapeur d'eau dans l'air par leur feuillage. Ce processus n'est significatif que lorsqu'il est considéré sur une longue période de temps, et a un effet minime sur les eaux de ruissellement résultant d'un seul orage pour un bassin versant.

I.4.2. L'infiltration

L'infiltration est l'écoulement d'eau dans le sol par percolation à travers celui-ci. C'est un processus très complexe qui dépend de nombreux facteurs tels que le type de sol, la couverture végétale, les conditions d'humidité ou la durée de temps sec depuis la dernière précipitation, l'intensité des précipitations et de la température. L'infiltration est souvent le phénomène d'abstraction le plus important dans la détermination de la réponse hydrologique d'un bassin versant après des précipitations. C'est pourquoi on trouve plusieurs modèles pour estimer l'infiltration dans un bassin versant. Parmi ceux-ci, nous pouvons retenir deux grandes approches :

- Une approche basée sur des relations empiriques, à 2, 3 ou 4 paramètres (par exemple, la formule de Horton et la formule de l'Institut d'Aménagement des Terres et des Eaux de l'EPFL) (Bennis, 2007).

- Une approche à base physique (par exemple, le modèle de Philip et le modèle de Green et Ampt) (Hingray et al., 2009).

I.4.3. Le ruissellement

L'eau qui ne s'est pas infiltrée quitte le bassin versant par le ruissellement de surface. La vitesse d'écoulement ou ruissellement à un instant donné, en termes de volume par unité de temps, est appelé décharge. Quelques caractéristiques de ruissellement qui sont importantes pour la compréhension du phénomène sont: (1) le débit maximal ou pic du taux d'écoulement; (2) la variation de décharge en fonction du temps ; (3) la relation hauteur-débit; (4) le volume total de l'écoulement; et (5) la fréquence de décharge d'amplitude spécifiée susceptibles d'être égale ou supérieure à une certaine valeur (probabilité de dépassement) (Musy et Higy, 2004 ; Cosandey, 2012).

Les variations spatiales et temporelles des précipitations et les variations simultanées des processus d'abstraction individuels déterminent les caractéristiques du ruissellement d'un évènement donné. Quelques-uns des nombreux facteurs qui déterminent le caractère hydraulique du ruissellement naturel sont la surface de ruissellement, la pente, la rugosité hydraulique, les conditions d'humidité antécédentes, l'urbanisation et d'autres facteurs. L'effet que chacun de ces facteurs a sur le ruissellement est souvent difficile à quantifier.

Normalement nous distinguons deux types de ruissellement :

- L'écoulement par dépassement de la capacité d'infiltration (écoulement hortonien). Ce type d'écoulement se produit sur des sols très faiblement perméables, comme des argiles ou des marnes. Il peut également se produire lorsque le sol est tassé en surface, notamment sur les chemins, les zones de forte concentration en troupeaux, les portions de champs subissant le passage répété d'engins agricoles. Le ruissellement hortonien survient lorsque l'intensité de la pluie (IP en mm/h) est supérieure à la capacité d'infiltration du sol (CI en mm/h).

- Si $IP < CI$: il n'y a pas de ruissellement

- Si $IP > CI$: il y a ruissellement R avec $R = P - CI$.

- L'écoulement sur surfaces saturées. Il se produit lorsque la capacité du sol à stocker l'eau est épuisée et lorsque la capacité à transmettre latéralement le flux d'eau est dépassée. Par conséquent, l'eau ne pourra plus s'infiltrer et va s'écouler en surface. Dans ce type de ruissellement, les pluies (P) qui tombent sur un bassin versant ne peuvent pas s'infiltrer et ruissellent vers la rivière : dans ce cas $R = P$ et $I = 0$ (avec I, infiltration). Contrairement au ruissellement hortonien, les quantités ruisselées ne dépendent pas de l'intensité des pluies.

I.4.4. Les écoulements de subsurface et souterrains: percolation et écoulements de nappe

I.4.4.1. Les écoulements dans le sol

a) Alimentation et stockage d'eau

La teneur en eau est fonction de la porosité et de la perméabilité du sol. Le volume maximal d'eau qu'un sol peut contenir correspond à la capacité de rétention du sol qui dépend essentiellement de la texture du sol. Elle diminue des argiles vers les limons et les sables. Lorsque la capacité de rétention est atteinte, l'eau se situe dans les porosités gravitaires où elle va percoler ou rejoindre la nappe (Cosandey et al., 2012).

b) Déplacement de l'eau dans le sol : processus de percolation

La percolation désigne l'écoulement de l'eau dans le sol (milieu poreux proche de la saturation) en direction de la nappe phréatique, sous l'influence majeure de la gravité. Ce processus succède à l'infiltration et participe majoritairement à l'alimentation en eau des nappes souterraines. L'augmentation de la teneur en eau en surface sous l'effet des précipitations ne détermine pas automatiquement un transfert en profondeur : l'eau peut rester retenue dans le sol par les forces d'attraction exercées par le sol sur l'eau (force de capillarité). Dans le sol, l'eau s'écoule essentiellement verticalement, sous l'effet de la gravité. Des écoulements horizontaux peuvent se développer localement dans le cas où un horizon de sol peu perméable est présent à faible profondeur, par exemple au niveau d'une semelle de labour.

I.4.4.2. Les écoulements dans la nappe

a) Alimentation et stockage d'eau dans la nappe

La nappe est alimentée par l'eau de la recharge. La capacité de stockage des nappes dépend de la porosité de la roche mère (volume des fissures). Seule une fraction du volume d'eau contenu dans les nappes, l'eau gravitaire, est mobile. L'autre fraction, l'eau de rétention, n'est pas mobilisable, car elle est retenue dans les vides, à la surface des grains ou des parois des fissures, par des forces supérieures à celle de la gravité. Le volume d'eau mobile est caractérisé par la porosité efficace, correspondant au rapport du volume d'eau gravitaire au volume total de la roche saturée en eau (Magnan, 1999).

b) Déplacement de l'eau dans la nappe

Dans la nappe, la gravité et la pression font migrer l'eau du point haut du bassin versant vers la rivière ou point bas. Les écoulements de nappe sont essentiellement latéraux : la circulation de l'eau au sein de la nappe suit le champ de potentiel et se fait selon des boucles qui peuvent s'approfondir si elles ne sont pas limitées par une barrière imperméable.

La vitesse de transfert de l'eau dans la nappe dépend :

-De la conductivité des milieux : celle-ci est liée à la nature des milieux traversés (nature de la roche mère, degré d'altération). Les propriétés physiques des milieux vont conférer aux « réservoirs

hydrologiques » des propriétés différentes. La conductivité des milieux est constante dans le temps mais très variable dans l'espace au sein d'un même bassin versant, et d'un bassin à l'autre.

- Des gradients hydrauliques : les écoulements de nappe sont déterminés par la différence de charge hydraulique entre deux points. Le gradient hydraulique correspond à la pente de la surface de la nappe. Plus ce gradient est fort, plus la vitesse de transfert est élevée. Le gradient hydraulique est variable au cours du temps : les pluies hivernales contribuent à l'augmentation du gradient par la mise en charge de la nappe (Musy et Higy, 2004).

I.II. Typologies et origines des pollutions aquatiques

Les usages de l'eau et des sols ont des impacts sur la qualité des ressources en eau en introduisant dans les systèmes aquatiques des éléments qui perturbent leur fonctionnement et qui réduisent les capacités d'usages de ces milieux. La pollution correspond à une dégradation du milieu naturel et elle fait référence à des normes réglementaires ou tout du moins scientifiques. Est considéré comme polluant un élément qui représente un risque avéré ou potentiel sur la santé humaine et/ou sur les milieux naturels. On distingue traditionnellement différents types de pollution en fonction de l'agent polluant qui peut être d'origine physique, chimique ou biologique. L'Office International de l'Eau propose une typologie plus large basée sur plusieurs catégories de pollution :

1-) la pollution organique est naturellement émise par les végétaux et animaux mais elle peut également être déversée par des élevages ou des industries. Son surplus dans le milieu entraîne alors une asphyxie de celui-ci du fait de sa biodégradation (pour la partie biodégradable) qui consomme de l'oxygène.

2-) la pollution induite par les métaux lourds (cadmium, plomb, chrome, mercure, zinc notamment). Ils sont contenus dans les effluents de certaines industries (métallurgie, traitement de surface, automobile, industrie du chlore, plasturgie) mais aussi dans des effluents domestiques (par exemple, zinc dans les dentifrices) et agricoles (par exemple, cuivre et zinc en complément alimentaire pour les animaux, cuivre pour le traitement de la vigne). À des concentrations très faibles, ils présentent des risques cancérigènes, tératogènes, d'atteinte du système nerveux ou respiratoire. Ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire en étant stockés dans les organismes qui les ingèrent. Le Tableau I-4 montre les normes données par **SEQ-Eau** pour les métaux lourds dans les cours d'eau.

Tableau I.4 : Les normes des métaux lourds dans les cours d'eau (source SEQ-Eau, 2003).

	TRES BONNE	BONNE	PASSABLE	MAUVAISE	TRES MAUVAISE
Arsenic (µg/l)	1	10	100	270	
Cadmium (µg/l)					
Dureté faible	0,001	0,01	0,1	0,37	
Dureté moyenne	0,004	0,04	0,37	1,3	
Dureté forte	0,009	0,09	0,85	3	
Chrome total (µg/l)					
Dureté faible	0,04	0,4	3,6	70	
Dureté moyenne	0,18	1,8	18	350	
Dureté forte	0,36	3,6	36	700	
Cuivre (µg/l)					
Dureté faible	0,017	0,17	1,7	2,5	
Dureté moyenne	0,1	1	10	15	
Dureté forte	0,27	2,7	27	40	
Cyanures libres (µg/l)	0,02	0,2	2	240	
Etain (µg/l)	1	10	100	55000	
Mercure (µg/l)	0,007	0,07	0,7	3	
Nickel (µg/l)					
Dureté faible	0,25	2,5	25	140	
Dureté moyenne	0,62	6,2	62	360	
Dureté forte	1,2	12	120	720	
Plomb (µg/l)					
Dureté faible	0,21	2,1	21	100	
Dureté moyenne	0,52	5,2	52	250	
Dureté forte	1	10	100	500	
Zinc (µg/l)					
Dureté faible	0,23	2,3	23	52	
Dureté moyenne	0,43	4,3	43	98	
Dureté forte	1,4	14	140	330	

Dureté faible	TH ≤ 5 °F	CaCO ₃ ≤ 50 mg/l
Dureté moyenne	5 < TH ≤ 20 °F	50 < CaCO ₃ ≤ 200 mg/l
Dureté forte	TH > 20 °F	CaCO ₃ > 200 mg/l

TH (titre hydrotimétrique)

3-) la pollution azotée et phosphatée qui est responsable de fréquents dépassements de normes en Europe. Elle provient des eaux usées domestiques, des effluents industriels (agro-alimentaires, papeteries...) et principalement du lessivage des engrais et effluents d'élevage dans les zones agricoles. L'azote présent sous forme organique ou ammoniacale (NH₄⁺) dans les effluents se transforme en nitrate (NO₃⁻) dans le milieu naturel. Des nitrates peuvent également être rejetés par les stations d'épuration d'eaux résiduaires urbaines.

4-) la pollution microbienne inhérente à la présence de bactéries et de virus dans l'eau (coliformes fécaux comme les *Escherichia coli*, streptocoques, entérocoques).

5-) la pollution visuelle ou esthétique en lien avec les propriétés organoleptiques de l'eau (colorants, odeurs, turbidité, algues, matières huileuses...).

6-) la pollution thermique découlant d'un réchauffement des eaux principalement corrélé aux rejets des eaux de refroidissement.

7-) la pollution mécanique est causée par des éléments en suspension (particules de charbon, d'amiante, de silice, de sable, de limon) provenant d'effluents industriels ou d'eaux usées.

8-) la pollution radionucléaire due des centrales nucléaires et du traitement des déchets médicaux radioactifs

I.II.1. L'origine de la pollution dans les cours d'eau

L'origine des pollutions et les activités qui y sont liées sont également des critères de classification de la dégradation des milieux aquatiques. Les sources de pollution sont en effet multiples : on distingue généralement les rejets industriels, agricoles et les pollutions urbaines.

I.II.1.1 La pollution urbaine

L'assainissement englobe la collecte, le transport et le traitement des effluents urbains. Les deux principaux systèmes de collecte utilisés en assainissement collectif sont des systèmes à fonctionnement continu :

- Système unitaire où les eaux résiduaires et pluviales sont reçues dans une même et unique canalisation.
- Système séparatif comportant deux réseaux différents, l'un pour les eaux pluviales, et l'autre, de dimensions plus réduites, pour les eaux résiduaires.

Les systèmes de collecte rencontrés dans les grandes agglomérations ne sont pas homogènes et très souvent, on trouve des réseaux unitaires plus anciens en centre-ville et des réseaux séparatifs plus récents, dans les banlieues et les nouveaux lotissements. Les réseaux unitaires sont équipés de déversoirs d'orage rejetant directement dans le milieu naturel une partie du débit par temps de pluie. Alors, seule une partie plus ou moins importante du flux de matières polluantes atteint la station d'épuration.

Les effluents urbains comprennent :

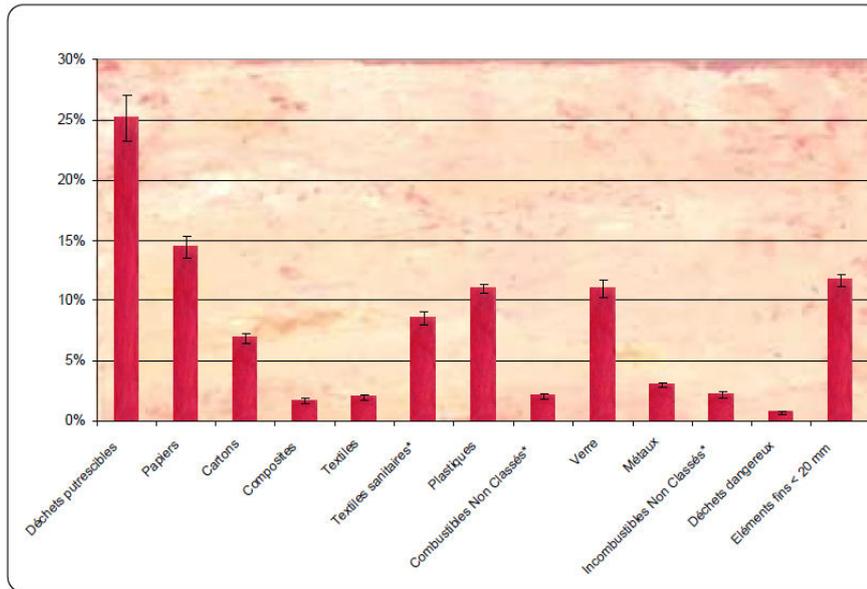
- Les eaux résiduaires ou eaux usées.
- Les eaux pluviales ou de ruissellement urbain.

L'origine des eaux résiduaires urbaines (ERU) est principalement domestique. La pollution domestique est la conséquence d'une utilisation quotidienne de l'eau dans la maison (tâches ménagères, cuisine, entretien d'un jardin, toilette, etc.). On estime la consommation d'eau potable à environ 150 litres par jour et par habitant en France (Eaufrance, 2012). Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines- urines et fèces (eaux vannes)- et d'eau de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux

domestiques sont riches en déchets organiques, en graisses (eau de cuisine), matières minérales (eau de salle de bain), azote, phosphore, et contiennent également des sels minéraux et des métaux. Les détergents contiennent des matières minérales tel les phosphates, qui entraînent la prolifération des algues dans le milieu naturel s'ils ne sont pas traités.

Les eaux usées urbaines peuvent également contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle ou artisanale, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement leur donnant des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun.

Les eaux pluviales résultent du ruissellement sur des surfaces imperméabilisées (toitures, chaussée, trottoirs) de l'eau de pluie. Celle-ci, déjà chargée de micropolluants atmosphériques à son arrivée sur ces surfaces, récupère des polluants supplémentaires : métaux lourds sur les toits, hydrocarbures sur les chaussées, déjections animales sur les trottoirs ou dans les caniveaux, etc. Une partie très variable de macro-déchets part vers les cours d'eau, soit entraînée par les eaux de ruissellement soit par l'intermédiaire des déversoirs d'orages. Dans ce derniers cas des macro-déchets jetés (par erreur) dans les toilettes peuvent se retrouver dans le milieu naturel. Le sort des ordures ménagères est très variable d'un pays à l'autre. En France 31% des déchets solides municipaux produits chaque année sont incinérés. La [Figure I.12](#) montre la composition moyenne nationale des ordures ménagères en France. Salles et al. (2012) ont construit un système spécial de piégeage sur un ruisseau urbain au Brésil afin de savoir la quantité et qualité des déchets solides qui arrivent de son bassin versant. Ils ont trouvé que la composition de ces déchets était à 73% organique et 27% minéral, et que 14% du volume retenu était des matières plastiques. Ils ont également trouvé une bonne corrélation entre la quantité des déchets et les quantités d'eaux pluviales.



Les éléments fins (12 % du total) sont composés à 60 % de putrescibles, 13 % de verre et 19 % d'incombustibles.

Figure I.12 : Composition moyenne nationale des ordures ménagères en France (source : ADEME, 2010).

I.II.1.2 La pollution agricole

L'aggravation constante de la pollution agricole due à l'utilisation d'engrais et de produits de traitements des végétaux rend l'eau impropre à la consommation dans de nombreuses régions.

Les causes des différentes formes de pollution agricole sont :

- Les engrais et autres matières fertilisantes épandues (boues de stations d'épuration, effluents d'élevage, cendres) sur les sols agricoles.
- Les déjections animales non récupérables pour les animaux en pâture.
- Les produits phytosanitaires (herbicides et pesticides), Les engrais azotés, liés aux pratiques culturales elles-mêmes, provoquent une montée régulière des teneurs en nitrates dans les eaux souterraines (de 1 à 2 mg/L par an, alors que la concentration maximale admissible est de 50 mg/L). L'altération des nappes souterraines est moins réversible que la pollution des eaux superficielles du fait du lent renouvellement de ses ressources. Les produits phytosanitaires sont détectés dans les nappes souterraines : les plus inquiétants sont les herbicides de la famille des triazines dont l'atrazine, pourtant interdite d'utilisation depuis octobre 2001 (Allemand, 2010).
- Des métaux (Cu et Zn essentiellement) provenant des compléments alimentaires des animaux d'élevage, des résidus d'antibiotiques utilisés contre les infections animales.

I.II.1.3. La pollution industrielle

Les résidences privées ne sont pas les seuls bâtiments qui ont besoin d'eau : entreprises et usines en ont besoin aussi pour leur activité. Provenant des usines, les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, nous allons donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
- des métaux (traitement de surface, métallurgie).
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques).
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets médicaux radioactifs).

I.II.2.1. Les conséquences de la pollution des cours d'eau

Les conséquences d'une pollution peuvent être classées en plusieurs catégories principales :

- L'eutrophisation (**Figure I.13**) est le phénomène lent d'asphyxie des écosystèmes aquatiques résultant de la prolifération de plantes aquatiques, qui consomment l'oxygène indispensable à la survie de l'écosystème. Il résulte d'un apport trop riche de substances nutritives et a plutôt lieu dans des milieux aquatiques où l'eau est stagnante comme les rivières ou lacs, mais aussi certaines rivières (ou sections de rivière) à écoulement lentique. Les inconvénients principaux de l'eutrophisation sont la diminution de la biodiversité et de la qualité de l'eau en tant que ressource. Tous les facteurs qui participent à l'augmentation de la quantité d'éléments nutritifs dans un cours d'eau peuvent influencer la vitesse d'eutrophisation. Ces facteurs peuvent être naturels (ruissellement dans le bassin versant, barrages de castor, etc.) ou anthropiques, comme par exemple :

- Épandage d'engrais à des fins agricoles et horticoles (chimiques ou naturels).
- Utilisation de produits domestiques contenant des phosphates.
- Rejets d'eaux usées industriels, urbaines et domestiques.

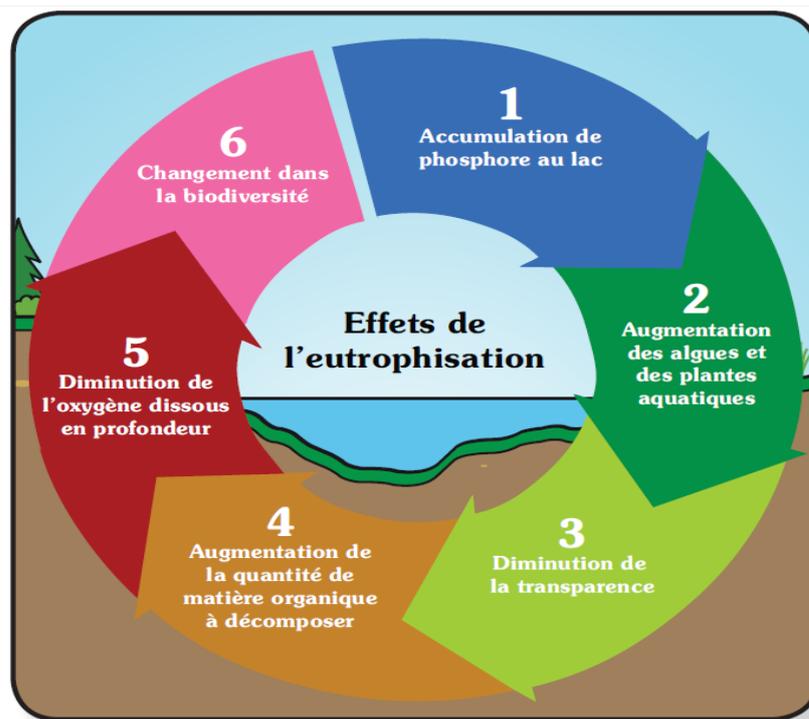


Figure I.13 : les grandes étapes de l'eutrophisation (Source: EcoInfo, 2013).

- La perte de la potabilité directe (c'est-à-dire la possibilité de produire de l'eau potable sans traitement lourd) est quasi générale en France en ce qui concerne l'eau de surface. Il s'en suit que lorsqu'une collectivité a besoin d'utiliser un cours d'eau pour l'approvisionnement en eau potable, elle doit effectuer des traitements parfois très coûteux. En deçà d'une certaine qualité, cette utilisation devient impossible, pour des raisons plus réglementaires que techniques.
- Comme autres conséquences on peut citer :
 - Empoisonnement et dégradation de la flore et de la faune par des composés toxiques (ex : par les hydrocarbures (Kim et al., 2013) en plus des nitrates et des phosphates)
 - Radioactivité des eaux du fait du développement du déversement des résidus radioactifs dangereux (par exemple des éléments transuraniens (Pu, Np, Am) et des produits de fission (^{99}Tc , ^{137}Cs) (Siegel et Bryan, 2014).
- Il faut également rappeler que dans le monde plus de deux milliards de personnes n'ont pas accès à l'eau potable, essentiellement pour des problèmes sanitaires. Dans les pays où l'eau manque, les populations sont obligées de consommer et d'utiliser le peu d'eau dont ils disposent. Les enfants de moins de cinq ans en sont les principales victimes puisqu'on a constaté environ 6 000 enfants morts par jour à cause des maladies diarrhéiques telles que la

dysenterie, la typhoïde et le choléra (Dupuich, 2012). L'utilisation d'eau polluée entraîne également des maladies de la peau comme la gale.

I.III. La qualité de l'eau

I.III.1. Définition de la qualité de l'eau

Comme on l'a vu la qualité de l'eau de surface et souterraine est impactée par des processus naturels et par des activités humaines. En absence d'activités humaines, la qualité de l'eau est déterminée par l'altération des roches minérales, par les processus atmosphériques de l'évapotranspiration et le dépôt de poussière et de sel par le vent, par le lessivage de la matière organique et les éléments nutritifs du sol, par des facteurs hydrologiques qui conduisent au ruissellement et par des processus biologiques dans l'environnement aquatique qui peuvent modifier la composition physique et chimique de l'eau. En conséquence, l'eau dans le milieu naturel contient de nombreuses substances dissoutes ainsi que des particules. L'eau peut aussi contenir des substances qui sont nuisibles à la vie. Celles-ci comprennent des métaux tels que le mercure, le plomb et le cadmium, pesticides, toxines organiques et les contaminants radioactifs. L'eau de source naturelle contient presque toujours des organismes vivants qui font partie intégrante des cycles biogéochimiques dans les écosystèmes aquatiques. Toutefois, certains d'entre eux, en particulier les bactéries, les protistes, des vers parasites, les champignons et les virus, peuvent être nocifs pour les humains s'ils sont présents dans l'eau utilisée pour boire. La disponibilité de l'eau et la composition physique, chimique et biologiques influent sur la capacité des milieux aquatiques pour maintenir la santé des écosystèmes : quand la qualité et la quantité de l'eau sont érodées, les organismes souffrent et les services écosystémiques peuvent être perdus. Par ailleurs, les besoins humains de l'eau exigent une source propre et utilisable. Ces besoins incluent :

- l'eau utilisée pour la consommation humaine et l'alimentation en eau publique ;
- l'eau utilisée dans l'agriculture et l'aquaculture;
- l'eau utilisée dans l'industrie;
- l'eau utilisée pour les loisirs, et
- l'eau utilisée pour la production d'énergie électrique.

La qualité de l'eau nécessaire pour chaque usage humain varie, tout comme les critères utilisés pour évaluer la qualité de l'eau. Par exemple, les plus hautes normes de pureté sont requises pour l'eau potable, alors que l'industrie exige parfois de l'eau qui est de qualité moins bonne. La surveillance de la qualité de l'eau est importante parce que l'eau propre est nécessaire pour la santé humaine et de l'intégrité des écosystèmes aquatiques. Les informations sur la qualité de l'eau à l'échelle mondiale sont insuffisantes et difficiles à obtenir pour un certain nombre de

raisons. Les problèmes de qualité de l'eau sont souvent locaux et la qualité de l'eau naturelle est très variable en fonction de l'endroit, la saison, ou même l'heure du jour. Donc, des critères mondiaux pour la qualité de l'eau sont difficiles à construire (Shiklomanov, 1997). La qualité des eaux de surface dans les pays industrialisés a généralement été améliorée en ce qui concerne certains polluants au cours des 20 dernières années, mais les nouveaux produits chimiques sont de plus en plus un problème. Les stations d'épuration dans les pays les plus développés ont considérablement réduit la contamination fécale des eaux de surface. Cependant, dans les pays en développement, le traitement des eaux usées n'est pas encore la norme, avec 90 pour cent étant déversées directement dans les rivières, les lacs et les zones côtières sans aucun traitement (WRI, 1996).

I.III.2. Indicateurs de la qualité des eaux de surface

Les mesures de qualité de l'eau sont essentielles pour démontrer la comparabilité des données obtenues à travers le monde et elles constituent la base pour prendre les bonnes décisions liées à la gestion des ressources en eau, les questions de surveillance, la qualité biologique, etc. (Quevauviller et al., 2007). Des nombreux facteurs chimiques, physiques et microbiens affectent négativement sur la qualité de l'eau (Shiklomanov, 1997). Il s'agit notamment des suivantes:

I.III.2.1. Les indicateurs physico-chimiques (température, conductivité, pH et turbidité)

Les cours d'eau subissent des variations de la température avec des fluctuations climatiques normales. Ces variations sont saisonnières et dans certains cours d'eau sur des périodes de 24 heures. La température des eaux de surface est influencée par la latitude, l'altitude, la saison, le moment de la journée, la circulation de l'air, la couverture nuageuse, le débit et la profondeur du système aquatique (Becker et al., 2005). À son tour, la température affecte les processus physiques, chimiques et biologiques (dans les plans d'eau) par conséquent, la concentration de nombreuses variables. Comme la température de l'eau augmente, la vitesse des réactions chimiques (Jen et al., 1982) augmente généralement avec l'évaporation et la volatilisation de substances dans l'eau. Une température élevée diminue également la solubilité des gaz dans l'eau, tels que O_2 , CO_2 , N_2 , CH_4 . Les taux métaboliques des organismes aquatiques sont également liés à la température, et dans les eaux chaudes, le taux de respiration augmente conduisant à l'augmentation de la consommation en oxygène et à celle de la décomposition de la matière organique. Les eaux de surface sont habituellement dans la gamme de température de $0^{\circ}C$ à $30^{\circ}C$, bien que certaines «sources chaudes» puissent atteindre $80^{\circ}C$ ou plus. Ces températures fluctuent selon les saisons avec des minima survenant pendant l'hiver ou les périodes humides, et des maxima en été ou les saisons sèches, en particulier dans les eaux peu

profondes. Une température anormalement élevée dans les eaux de surface peut provenir de rejets thermiques, généralement de centrales électriques, les fonderies de métal et des usines de traitement des eaux usées.

La conductivité est une mesure de la capacité de l'eau à conduire un courant électrique. La conductivité de l'eau est affectée par la présence de minéraux dissous tels que chlorures, nitrates, sulfates, et phosphates (pour les anions) ou sodium, magnésium, calcium, fer, et aluminium (pour les cations). La conductivité dans les ruisseaux et les rivières est affectée principalement par la géologie de la région à travers laquelle l'eau s'écoule, mais aussi par les rejets anthropiques. La conductivité est mesurée en micromhos par centimètre ($\mu\text{mhos} / \text{cm}$) ou micro-siemens par centimètre ($\mu\text{S} / \text{cm}$). La conductivité de la plupart des eaux douces allant de 10 à 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, mais peut dépasser 1000 $\mu\text{S cm}^{-1}$, en particulier dans les eaux polluées.

Le pH est une mesure de la nature acide ou basique (alcalin) d'une solution. La concentration de l'ion hydrogène [H^+] dans une solution détermine le pH. Mathématiquement, cela s'exprime comme suit: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. L'échelle de pH va de 0 à 14 (soit très acide ou très alcalin), avec un pH de 7 représente un état neutre. Le pH est une variable importante dans l'évaluation de la qualité de l'eau, car il influence de nombreux processus biologiques et chimiques dans un cours d'eau et tous les processus liés à l'approvisionnement et le traitement de l'eau. L'équilibre acide-base naturel d'un mass de l'eau peut être affecté par les effluents industriels et les dépôts atmosphériques de substances acidifiantes. Les variations de pH peuvent indiquer le rejet de certains effluents, en particulier lorsqu'il est mesuré et enregistré en continu. Les variations journalières du pH peuvent être causées par la photosynthèse et la respiration des algues dans les eaux eutrophes. Le pH de la plupart des eaux naturelles est compris entre 6,0 et 8,5, bien que des valeurs inférieures puissent être observées sur certains substrats granitiques, et des valeurs plus élevées (Chapman, 1996) dans les eaux eutrophes, les saumures souterraines et les lacs salés.

Le type et la concentration des matières en suspension contrôlent la turbidité et la transparence de l'eau. Les matières en suspension se composent de limon, d'argile, de fines particules de matières organiques et minérales, de plancton et d'autres organismes microscopiques. Ces particules sont de taille variable (entre 10 nm et 0.1 mm), bien qu'il soit généralement admis que les matières en suspension correspondent à la fraction qui ne passe pas à travers un filtre 0.45 μm . Les fortes précipitations peuvent entraîner des variations rapides de la turbidité. La turbidité élevée peut réduire de façon significative la qualité esthétique des lacs et des rivières, comportant un impact négatif sur les loisirs et le tourisme. Elle peut augmenter le coût du

traitement de l'eau pour la consommation. Elle peut nuire aux poissons et autres espèces aquatiques en réduisant l'approvisionnement alimentaire.

I.III.2.2. La matière organique

L'eau de rivière contient souvent du carbone organique, ou plus généralement de la matière organique (MO). Ce carbone est en partie d'origine naturelle (sols, décomposition des plantes, production primaire) (Atkins et Jones, 1998). Mais les principales sources du carbone organique sont des rejets d'origine industrielle et domestique (Grosclaude, 1999). Différentes formes de carbone peuvent être trouvées dans l'eau de rivière (Figure I.14), telles que des espèces minérales (carbonates par exemple) ou organiques, volatiles ou non. Le COT (Carbone Organique Total) est à rapprocher de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), paramètre classiquement utilisé pour caractériser la charge polluante des eaux résiduaires urbaines. La DCO quantifie la pollution chimiquement dégradable par oxydation à chaud. Il n'y a pas de relation directe entre COT et DCO. Normalement la teneur en DCO des eaux de surface est faible. Du fait des imprécisions dans la détermination de la DCO, on lui préfère le COT.

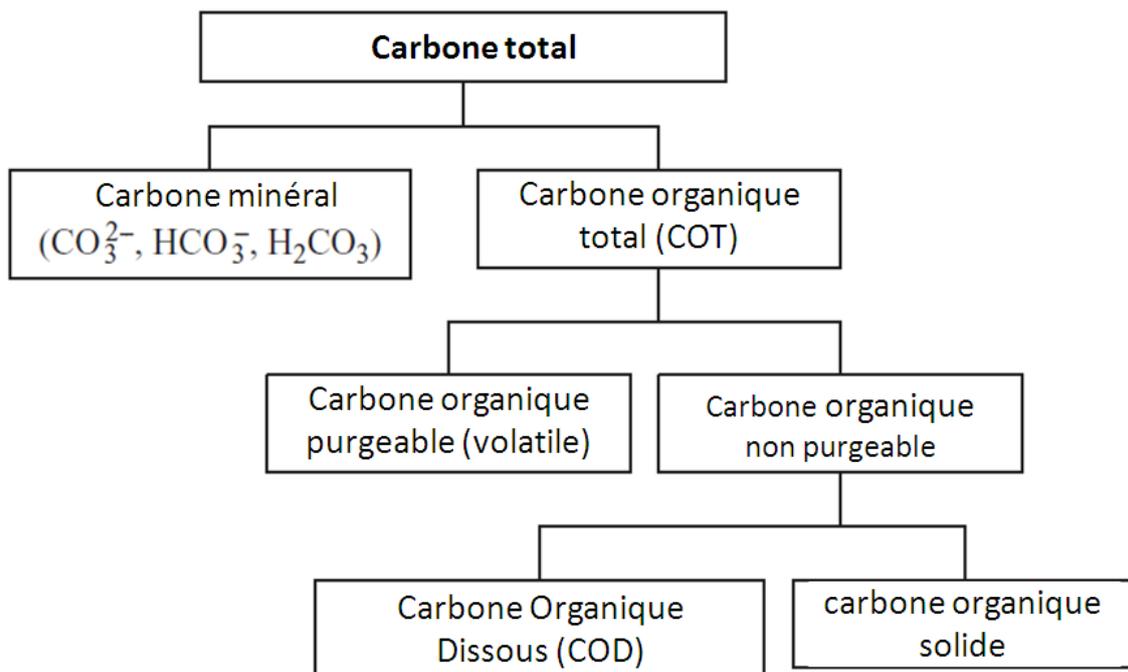


Figure I.14 : Les différentes formes de carbone pouvant être trouvés dans l'eau de rivière.

Un paramètre pertinent pour la détermination globale de la pollution organique est le COD (carbone organique dissous). Il correspond à la fraction organique résiduelle contenue dans une eau après filtration de celle-ci à 0,45 ou 0,22 μm . Il regroupe donc des molécules dissoutes stricto-sensu et des colloïdes. Le COD ne correspond pas à un type de composé particulier mais

regroupe un ensemble de composés, allant de composés relativement simples (la lignine, des glucides, des composés azotés (acides aminés, protéines), des lipides, des stérols, etc.) à des composés très complexes comme les substances humiques. Ces derniers sont des biopolymères naturels de haut poids moléculaires, relativement réfractaires, élaborés par les microorganismes du sol et des eaux. Ces substances sont principalement représentées dans les eaux par les acides humiques et fulviques.

Le COD des cours d'eau peut avoir deux origines, allochtone ou autochtone.

-Allochtone. Il s'agit du COD produit à partir de la dégradation des végétaux terrestres et qui est transféré des sols aux cours d'eau par les eaux de nappe et les eaux de ruissellement. Le compartiment allochtone comprend également les apports de COD anthropique provenant des déjections animales (fumier, lisier), des résidus urbains et/ou industriels (boues de station d'épuration, hydrocarbures) ou encore de l'utilisation de produits phytosanitaires.

-Autochtone. Il s'agit du COD produit directement au sein des cours d'eau, soit du fait du développement et de l'activité des organismes photoautotrophes (phytoplancton, macrophytes,...), soit du fait de la dégradation de ces mêmes organismes par les organismes brouteurs et les bactéries.

Les concentrations en COD mesurées en un point donné d'un cours d'eau - ou les flux de COD transitant au niveau de ce même point - varient très fortement dans le temps. (Evans et al., 2005).

La meilleure façon de représenter la taille du compartiment « MO » des cours d'eau (concentrations ou flux) dépend de l'objectif. Si l'objectif est de quantifier les transferts de COD entre continent et océan, ce sont clairement les flux qui doivent être pris comme indicateur. Si l'objectif est par contre de déterminer le niveau de contamination d'une masse d'eau par les MO, ce sont les concentrations qui doivent être prises comme indicateur. Les concentrations en COD des rivières varient fortement aux échelles de temps courtes (journée) à moyennement courtes (saison). Les variations à l'échelle de la journée correspondent aux oppositions entre épisodes de crue et périodes d'inter-crue, les premiers étant marqués par des concentrations en COD élevées, les deuxièmes montrant à l'inverse des concentrations en COD faibles. Les variations à l'échelle de la saison marquent les oppositions entre hiver et été, les concentrations en COD étant globalement plus élevées en hiver qu'en été (Worrall et al., 2008). La variabilité interannuelle et les tendances à long terme correspondent aux variabilités qui émergent lorsque l'on compare les concentrations moyennes annuelles en COD d'une même rivière. Deux types de variabilité s'observent aux échelles de temps longues. D'une part, on note l'émergence de cycles opposant, pour une même rivière, des années où la concentration moyenne annuelle en

COD est relativement plus élevée et des années où cette même concentration moyenne annuelle en COD est relativement plus faible. D'autre part, on note l'émergence de tendances à long terme (i.e. à l'échelle de 10 à 25 ans), marquées par des hausses ou des baisses continues de la concentration moyenne annuelle en COD des cours d'eau mondiaux. L'origine de cette variation des concentrations en COD est différente selon les auteurs : certains veulent voir dans ces tendances le résultat de phénomènes globaux de type "changement climatique" (Freeman et al., 2001; Hajzlar et al., 2003), alors que d'autres préfèrent y voir la marque de facteurs plus locaux comme des variations dans l'occupation du sol et/ou les pratiques agricoles (Worrall et al., 2003; Evans et al., 2005).

Pour élucider la composition de la MO des méthodes instrumentales ont été proposées telles que

- Méthodes optiques (UV-visible et spectroscopie de fluorescence)
- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) (Seaton et al., 2013)
- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Biache et al., 2014).

Nous allons présenter plus en détails les méthodes basées sur l'optique que nous mettrons en œuvre dans la partie expérimentale de notre travail.

I.III.2.3. Méthodes optiques pour la caractérisation de la matière organique dissoute

Deux méthodes optiques sont plus particulièrement utilisées : la spectroscopie UV-visible et la fluorescence.

I.III.2.3.1. Spectroscopie UV-visible

a) Principe

Le principe de la spectroscopie UV- visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité par excitation grâce à une interaction avec une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons. Le principe du spectromètre UV/visible (**Figure I.15**) consiste en une source permettant un continuum d'émission sur toute la gamme de longueur d'onde UV/visible. Cela peut être obtenu par la combinaison de deux lampes :

- Une lampe au deutérium qui émet des longueurs d'ondes de 180 à 400 nm (UV)
- Une lampe au tungstène qui émet des longueurs d'ondes de 400 à 800 nm (Visible)

Un monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde et donc de faire un balayage de la gamme en déplaçant ce monochromateur. Le faisceau de photons à la longueur d'onde sélectionnée traverse l'échantillon, puis un amplificateur permet de comparer l'intensité en sortie par rapport à l'intensité d'émission (Johnson, 2002).

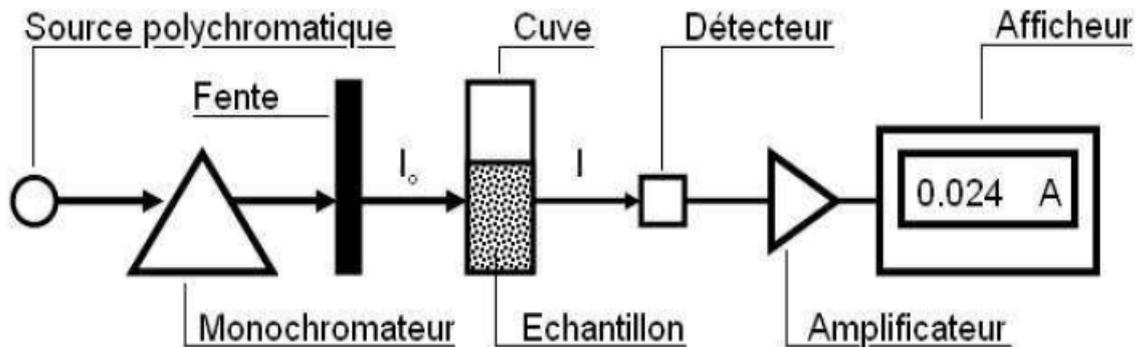


Figure I.15 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV Visible.

Les spectres dans le domaine UV/visible donnent la transmittance ou l'absorbance de l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde du rayonnement ou parfois du nombre d'onde, son inverse. La transmittance, notée T, est donnée par :

$$T = I/I_0$$

Où I_0 est l'intensité incidente et I, l'intensité transmise. L'absorbance est définie par :

$$A = -\text{Log}T$$

Plus un composé est absorbant, plus la transmittance est faible et plus l'absorbance est élevée (Krausz et al., 2012). La spectrométrie d'absorption a largement été employée pour la caractérisation des eaux de surface d'un point de vue quantitatif par application de la loi de Beer-Lambert. Cette loi doit son nom à Beer, physicien allemand du XIX^{ème} siècle, auquel est associé le nom du mathématicien français Lambert qui a posé les bases de la photométrie dès le XVIII^{ème} siècle. Cette loi donne une relation entre l'absorbance A_λ et la concentration C de l'espèce chimique en solution. L'expression de la loi de Beer-Lambert est donnée par :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot l$$

A_λ = l'absorbance.

ε_λ = le coefficient d'extinction molaire caractéristique du soluté, exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

l = la longueur de solution traversée.

c = la concentration de l'espèce considérée en solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

À l'origine de cette formule on trouve l'hypothèse de Lambert selon laquelle l'intensité I d'une radiation monochromatique a diminué de dI après avoir traversé une épaisseur dx d'un matériau dont le coefficient d'absorption est k pour la longueur d'onde choisie, soit :

$$-\frac{dI}{I} = k \cdot dx$$

La loi de Beer-Lambert est une loi additive. Si plusieurs espèces chimiques i de concentration c_i possédant des coefficients d'absorption molaire $\varepsilon_{i\lambda}$, absorbent à une longueur d'onde λ , l'absorbance totale de la solution s'écrit :

$$A_\lambda = \sum_i \varepsilon_{i\lambda} l c_i$$

L'absorbance n'a théoriquement pas d'unité. Cependant on lui attribue souvent une unité en L^{-1} pour pouvoir tenir compte de la longueur du chemin optique. Si des cellules en quartz correspondant à un chemin optique de 1 cm sont fréquemment utilisées, on trouve également des cellules de 0.5 cm pour des solutions très absorbantes, 2 cm (pour des eaux de rivières forestières), voire 10 cm pour des eaux souterraines.

b) Les applications de la spectroscopie UV-vis aux eaux des rivières

Les applications les plus courantes de la spectrophotométrie d'absorption sont d'une part les analyses quantitatives de substances connues, pures et en mélange, et d'autre part la caractérisation de structures moléculaires. La **Figure I.16** présente un spectre d'absorption d'eau de rivière (Madon à Lerrain).

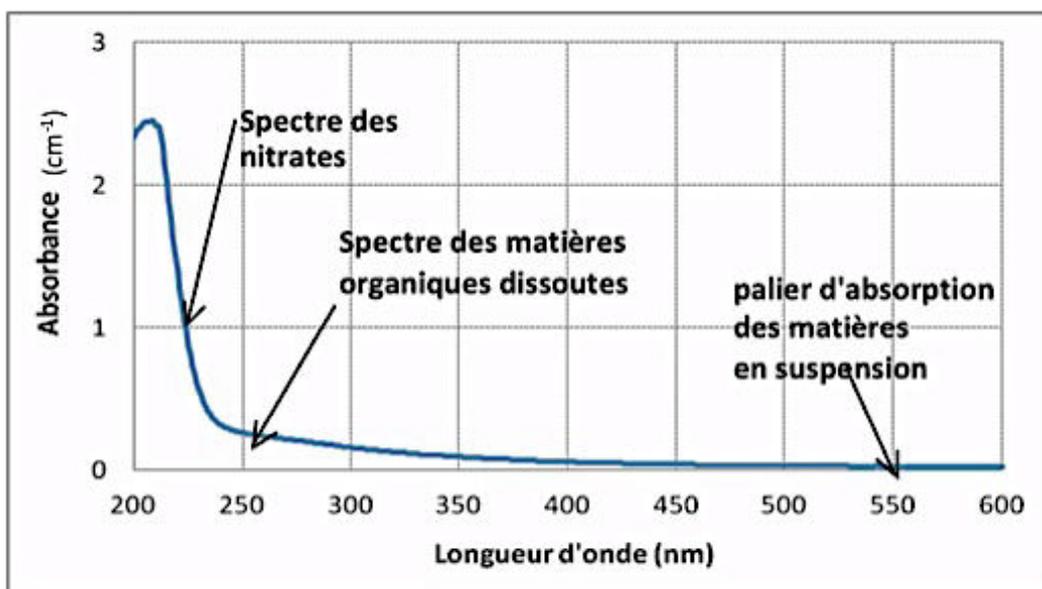


Figure I.16 : Spectre d'absorption de l'eau de rivière (Madon à Lerrain).

L'absorbance à 254 nm a été proposée comme un paramètre qui donne une idée sur la matière organique dissoute (MOD), car une bonne corrélation a été trouvée entre les deux paramètres (Mrkva, 1983).

Le spectre d'absorption peut permettre de quantifier l'aromaticité de la matière organique contenue dans l'échantillon. Deux paramètres sont généralement utilisés pour caractériser celle-ci (Edzwald et Benschoten, 1990) d'un échantillon :

-L'indice $SUVA_{254}$ (absorbance spécifique à 254 nm)

$$SUVA = \frac{Abs_{254}}{[COD]} \times 100$$

Où Abs_{254} est l'absorbance à 254 nm (cm^{-1}) et $[COD]$ est la concentration en COD en mg/L.

-Le pourcentage d'aromaticité

Il est calculé de deux façons :

1- à partir de l'absorbance à 280 nm

$$aromaticité(\%) = 0.05 \times \frac{Abs_{280}}{[COD]} + 6.74$$

Où Abs_{280} est l'absorbance à 280 nm et $[COD]$ est la concentration en COD en mg/L.

2- à partir du $SUVA$

$$aromaticité(\%) = 6.5 \times SUVA + 3.6$$

Des rapports d'absorbances peuvent également être utilisés. Par exemple, le rapport appelé E4/E6 équivalent à l'absorbance à 465 nm divisée par l'absorbance à 665 nm est souvent utilisé pour caractériser la taille moyenne des macromolécules (diminution du rapport E4/E6 lorsque la taille moyenne des macromolécules augmente) (Trubetskoj et al., 1994). Un autre rapport a été proposé, E2/E3 (l'absorbance à 250 nm divisée par l'absorbance à 365 nm), qui augmente quand l'aromaticité diminue. La difficulté dans l'utilisation de ces indices est que l'absorbance tend vers zéro quand la longueur d'onde augmente, ce qui induit des incertitudes.

Le rapport de pentes spectrales SR (pente 275–295 nm / pente 350–400 nm) calculé à partir des spectres d'absorbance UV-Visible permet également d'estimer la variation du poids moléculaire de la MOD. Quand SR augmente le poids moléculaire diminue (Guo et al., 2011 ; Yamashita et al., 2003).

Ferrée et Shannon (2000) ont établi que la dérivée seconde d'un spectre de nitrate présente un pic à environ 225 nm. La hauteur du pic à environ à cette longueur d'onde peut permettre d'accéder à la concentration en nitrates. La **Figure I.17** montre la corrélation entre la dérivée seconde des spectres UV-Visible et la concentration en nitrates le long d'un cours d'eau.

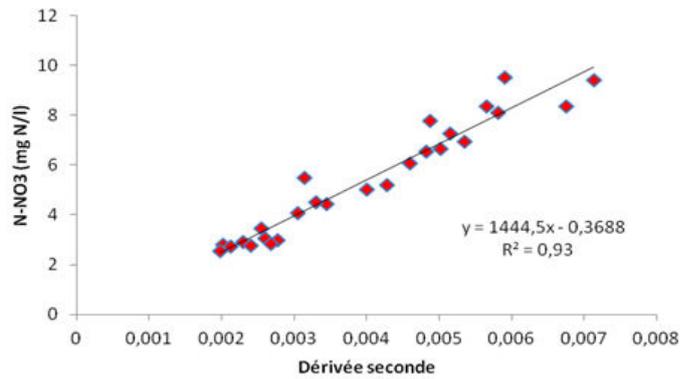


Figure I.17 : Corrélation entre la dérivée seconde des spectres UV-Visible et la concentration des nitrates pour une campagne de prélèvement le long du Madon.

I.III.2.3.2. La spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie est une technique qui permet d'obtenir des informations moléculaires et structurales à partir de l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques. Parmi ces techniques, la spectroscopie de fluorescence est utilisée depuis longtemps dans le domaine de la chimie (Kalle, 1963). Excitée par une onde électromagnétique, une molécule organique peut absorber une partie de l'énergie dans un premier temps, puis dans un second temps émettre une énergie plus faible après quelques réarrangements internes : c'est le phénomène de fluorescence. En environnement, cette technique s'est développée à partir d'une simple mesure d'intensité de fluorescence (Kalle, 1963) jusqu'à l'utilisation du spectre total de luminescence qui analyse la réponse de fluorescence des composés présents pour toutes les longueurs d'onde de l'UV au visible (Coble, 1996).

a) Principe

Quand une onde électromagnétique (OEM) interagit avec une molécule, cette dernière peut absorber l'énergie électromagnétique. Cette énergie (E) est proportionnelle à la fréquence (ν) de l'OEM absorbée : on a $E=h \cdot \nu$, avec h constante de Planck. Après l'absorption d'un photon, la molécule change d'état électronique, passant du niveau fondamental S_0 à un niveau électronique supérieur ($S_1, S_2...S_n$). Les fonctions chimiques capables d'interagir ainsi avec une OEM sont appelées chromophores.

L'état excité correspond à un niveau d'énergie constitué d'énergies électronique, vibrationnelle et rotationnelle. En milieu liquide, la molécule excitée perd de l'énergie avant d'atteindre le niveau électronique le plus bas de même multiplicité (S_1). Cette perte d'énergie se fait principalement par conversion interne (CI) et sans radiation : elle se produit en 10^{-11} - 10^{-9} s. Cette règle de Kasha est valable pour toutes les molécules à l'exception des azulènes et des

thiophénones. Le retour à l'état fondamental S_0 peut se faire par trois voies différentes (Figure I.18). Le retour sans radiation par conversion interne et collision représente la majeure partie des cas. Pour certaines molécules, le retour à S_0 peut se faire au travers de l'émission d'une onde électromagnétique correspondant à la différence d'énergie entre S_0 et S_1 . Ce phénomène est appelé fluorescence (F). La troisième voie de relaxation consiste, à partir du niveau S_1 , en une conversion intersystème (CIS) pour atteindre l'état triplet T_1 , T_2 , ... La molécule perd alors de l'énergie suivant la règle de Kasha pour atteindre le niveau T_1 . À partir de cet état triplet, la molécule peut retourner à l'état fondamental S_0 par conversion interne (sans radiation) ou en émettant une onde électromagnétique dont énergie correspond à la différence de niveaux entre T_1 et S_0 (P). C'est le phénomène de phosphorescence.

En milieu liquide, la perte d'énergie par CI est suffisamment importante pour entraîner un décalage de longueur d'onde appelé « déplacement de Stokes » (Valeur, 2004). Ainsi, la longueur d'onde d'émission est toujours plus grande que la longueur d'onde d'excitation. Il en est de même entre la longueur d'onde d'émission de fluorescence et celle de phosphorescence. Une molécule ou un groupe chimique capable d'absorber l'énergie de photons et d'émettre ensuite une autre onde électromagnétique dans la gamme du spectre visible, s'appelle un fluorophore.

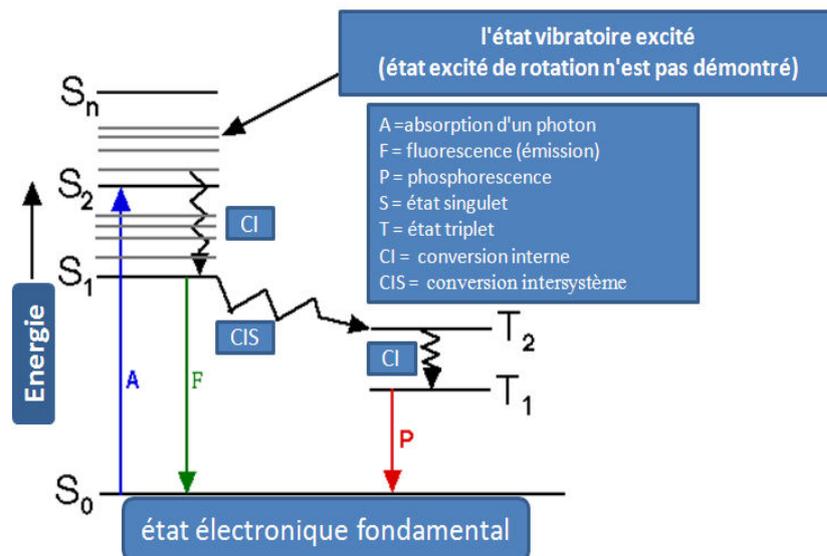


Figure I.18 : Diagramme de Jablonski.

b) La fluorescence de la matière organique dissoute

Dans le mélange hétérogène complexe de la MOD, les protéines et les substances humiques sont principalement étudiées par fluorescence: Les fluorophores de la MOD sont représentés schématiquement dans la **Figure I.19** avec leurs longueurs d'onde d'excitation/émission correspondant. En raison des difficultés liées à l'identification des composés fluorescents individuels dans les eaux, ces groupes de fluorophores sont communément appelés type-humique, type-fulvique et type-protéine (Hudson et al., 2007). La fluorescence de type protéine est due aux acides aminés (tryptophane, tyrosine et phénylalanine) ou à certains de leurs dérivés. Par exemple des résidus de type indole présents dans l'urine participent à la fluorescence de type tryptophane. Elle peut être liée à une activité de la communauté bactérienne, comme illustré par Cammack et al. (2004) ou Elliot et al. (2006) mais aussi à des rejets directs d'effluents domestiques ou agricoles non traités (Baker, 2002b).

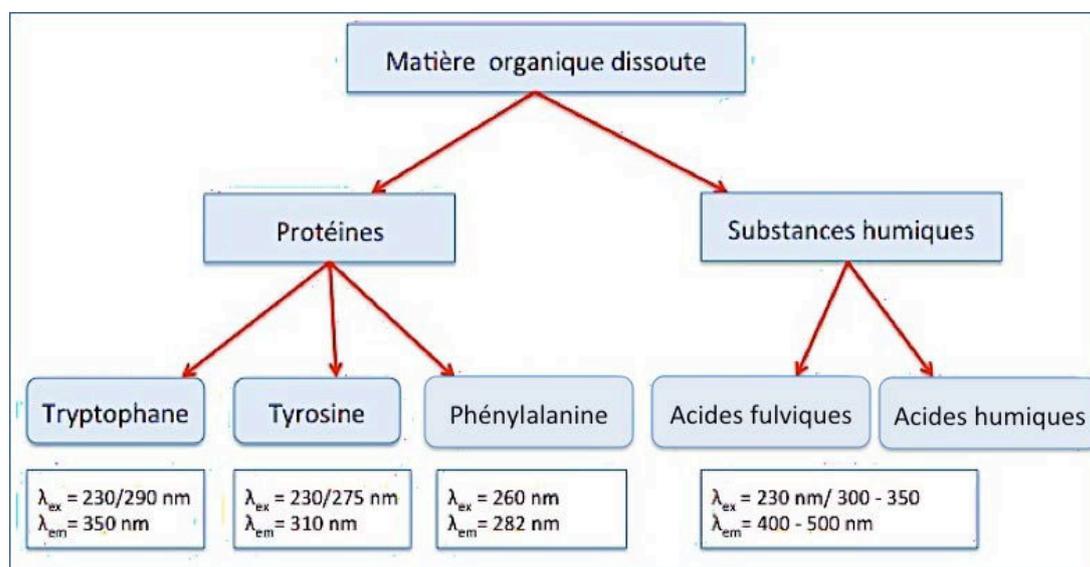


Figure I.19 : Une représentation schématique des fractions fluorescentes de la MOD avec leurs longueurs d'onde d'excitation / émission spécifiques.

Coble (1996) a repéré des pics (en fonction de leurs longueurs d'onde d'excitation (λ_{ex}) et d'émission (λ_{em})) liés aux substances humiques par les lettres A ($\lambda_{ex} = 230$ nm, $\lambda_{em} = 400 - 500$ nm) et C ($\lambda_{ex} = 300$ à 350 nm, $\lambda_{em} = 400 - 500$ nm), au tryptophane par la lettre T et au type tyrosine par la lettre B. Au cours des dernières décennies, de nombreuses études ont montré que

ces fluorophores peuvent fournir des informations sur les caractéristiques des MOD et le système aquatique. Selon certaines études, l'intensité de fluorescence du pic C est en corrélation avec le carbone organique total (Smart et al., 1976; Ferrari et al., 1996) et présente une relation linéaire avec l'aromaticité (McKnight et al., 2001). L'intensité de fluorescence du pic C est également liée avec le poids moléculaire des fractions organiques, montrant des valeurs plus basses pour les fractions de poids moléculaire faible. Le tableau I.5 (Henderson et al. 2009) montre plusieurs études dans ce domaine, avec les pics trouvés pour différentes matrices aqueuses, aussi les corrélations entre ces pics et les paramètres classiques utilisés pour caractériser les eaux.

Tableau I.5 : Résumé des corrélations observées entre l'intensité de fluorescence des pics observés de différentes matrices d'eaux influencé par des eaux usées et les paramètres classiques de surveillance de l'eau (adapté de Henderson et al, (2009).

System	Instrument	Pic et type de la matière organique	λ_{exc}	Pics signalés	Paramètres mesurés	Corrélation			Référence					
Eau de rivière	Perkin-Elmer LS-50B	A (type-humique)	237-260/400-500 nm	A	PO ₄ ³⁻	T ₁	PO ₄ ³⁻	0.8	Baker and Inverarity (2004)					
				C ₁	NO ₃ ⁻		NO ₃ ⁻	0.87						
				T ₁	DBO	T ₂	BOD	0.85						
				T ₂	DO		DO	-0.65						
				B	NH ₃		NH ₃	0.7						
Eau de rivière	Perkin-Elmer LS-50B	B (type-tyrosine)	225-237/309-321 nm		UV _{254,340,410}				Baker (2002b)					
				T ₁	Conductivité	C ₁	COT	0.68						
				C ₁	COT									
Effluents (eaux usées, y compris les incidents de pollution et de l'eau de surface)	Varian Cary Eclipse	B (type-tyrosine)	225-237/309-321 nm		UV _{254,340,410}				Hudson et al. (2008)					
				T ₁	DBO ₅	T ₁	DBO ₅	0.9						
				T ₂	COT		COT	0.87						
				C ₂		T ₂	DBO ₅	0.84						
				A			COT	0.8						
						C ₂	DBO ₅	0.77						
							COT	0.87						
Effluent traité	Perkin-Elmer LS-50B	C ₁ (type-humique)	320-340/410-430 nm	T ₁	COD	T ₁	COD	0.96	Lee and Ahn (2004)					
				T ₂	SS									
Eaux usées dans les rivières	Perkin-Elmer LS-50B	C ₁ (type-humique)	320-340/410-430 nm	C ₁	COD	C ₁	COD	0.16	Cumberland and Baker (2007)					
				C ₂										
				C ₁	UV ₂₅₄	T ₁	UV ₂₅₄	0.85						
				T ₁	Cl ⁻		DBO ₅	0.77						
					SS, DBO	C ₁	UV ₂₅₄	0.81						
Rivière urbaine	Perkin-Elmer LS-50B	C ₂ (type-humique)	370-390/460-480 nm		NH ₃		DBO ₅	0.72	Hur et al. (2008)					
					OD, pH									
				T ₁	Conductivité	T ₁	DBO	0.9						
				C ₁	OD, SS									
					DBO									
					NT, NH ₃									
Eaux usées (traitées et eaux usées non traitées d'une station)	Perkin-Elmer LS-50B	T ₁ (type-tryptophane)	275/340 nm		NO ₃ ⁻				Reynolds (2002)					
					PT, PO ₄ ³⁻									
					COD, Cl ⁻									
				T ₁	DBO	T ₁	DBO	0.96						
					DCO		DCO	0.97						
					COT		COT	0.96						
				Eaux usées brutes et des effluents traités	Fluoromax™, SPEX instruments, SA	T ₁ (type-tryptophane)	275/340 nm	T ₁		DBO	T ₁	DBO	0.96	Reynolds and Ahmad (1997)
								C ₁						
								T ₁ -T ₂		DBO	T ₁ -T ₂	DBO	0.98	
								T ₁		DCO	T ₁	DCO	0.42	
Eaux usées filtrées	Perkin-Elmer LS-50B	T ₁ (type-tryptophane)	275/340 nm		COT		COT	0.41	Vasel and Praet (2002)					
					N _k		N _k	0.69						
					NH ₄ -N		NH ₄ -N	0.65						
					Conductivité									
Traitement par ferrate, des eaux usées brutes et des	Turner Fluorometer model 111	T ₁ (type-tryptophane)	275/340 nm	C ₂	DCO	C ₂	DCO	0.87	Bari and Farooq (1985)					
Effluents d'eaux usées	Perkin-LS5	T ₁ (type-tryptophane)	225-237/340-381 nm	C ₁	DBO	C ₁	DBO	non corrélation	Comber et al. (1996)					
				A		A	DBO	non corrélation						
Eaux usées	Jobin-Yvon JY3 fluorometer or Perkin-Elmer LS-50B	T ₁ (type-tryptophane)	225-237/340-381 nm	T ₁	DCOD	T ₁	DCOD	0.37	Wu et al. (2006)					
				C ₁	DCO		DCO	0.51						
Deux événements de pollution des eaux usées	Perkin-Elmer LS-50B	T ₁ (type-tryptophane)	225-237/340-381 nm	T ₁	NH ₃	T ₁	NH ₃	0.96	Baker et al. (2003)					
				C ₁	COT									
					UV ₂₅₄									
					Conductivité									

DBO: demande biochimique en oxygène, SS: matière en suspension, DO: oxygène dissout, DCO: demande chimique en oxygène dissous.

b.1) Influence des paramètres environnementaux sur la fluorescence de la MOD

Les longueurs d'onde auxquelles les molécules fluorescent et l'intensité de la fluorescence ne dépendent pas seulement sur les propriétés de la MOD mais peuvent être affectés par un certain nombre de facteurs tels que les changements de pH (Patel-Sorretino et al., 2002), l'extinction

par chélation avec des ions métalliques (Reynolds et Ahmad, 1995) et les changements de température (Baker, 2005).

b.1.1) pH

Les variations de l'intensité de fluorescence observées sous l'effet du pH sont le résultat de changements conformationnels dans les molécules, dans leurs parties fluorescentes exposées ou cachées de la molécule (Myneni et al., 1999; Westerhoff et al., 2001). Un pH bas provoque un enroulement des molécules, les molécules se dépliant lorsque le pH augmente. Le degré d'effet du pH dépend du fluorophore. Vodacek and Philpott (1987) ont identifié une tendance à l'augmentation de l'intensité de fluorescence des substances humiques avec l'augmentation du pH de 4 à 5,5. Mais au-dessus de ces valeurs, une augmentation moins importante a été trouvée. Westerhoff et al. (2001) ont observé une diminution de l'intensité de fluorescence de 30-40% lorsque le pH a diminué de pH 7 à pH 3 dans les acides fulviques et les eaux usées traitées. Reynolds (2003) détermine que la fluorescence de solutions standards du tryptophane peut diminuer de 15% pour un pH <4,5, qu'il y a peu d'effet entre pH 5 et 8, et que la fluorescence peut augmenter de 30% pour des pH > 8. Cependant, Baker et al. (2007) et Spencer et al. (2007) n'ont identifié aucun changement significatif de la fluorescence de type-tryptophane dans des échantillons naturels avec changement de pH. Il a également été constaté que le pic B (type-tyrosine) était plus sensible aux changements de pH que les autres pics. Patel-Sorrentino et al. (2002) ont étudié l'impact de l'évolution du pH sur les pics A et C (type- humique et fulvique) dans les eaux de surface. Ils ont constaté que l'intensité de fluorescence augmente généralement avec une augmentation de pH 2 à pH 12 et qu'ensuite une légère diminution est observée. Dans les systèmes aquatiques le pH est normalement compris entre 5 et 9. Sur cette gamme l'intensité de fluorescence de tous les fluorophores peut varier d'environ 10%. Il est peu probable d'observer un impact sur l'analyse par fluorescence de la plupart des eaux naturelles et il est difficile de le discerner d'une variabilité causée par des changements dans la source et le caractère de la MOD.

b.1.2) Ions métalliques

La fluorescence de la MOD dans les eaux naturelles, en particulier celle des substances humiques (pics A et C) est affectée par la présence de métaux à travers la formation de complexes organo-métalliques. La plupart des études analysent l'effet des métaux sur la fluorescence des acides humiques et fulviques dans des conditions contrôlées en laboratoire à des faibles concentrations, en évitant la création de complexes insolubles qui affectent le caractère optique de la solution (Elkins and Nelson, 2001). Dans les substances humiques standards, la fluorescence des acides fulviques diminue en présence d'un excès de cuivre, de fer

et de l'aluminium à des degrés divers à des concentrations aussi basses que 0.1 mg/L (Vodacek and Philpott, 1987; Ohno et al., 2008). Aluminium et cuivre diminuent l'intensité de fluorescence jusqu'à 40% dans des concentrations allant jusqu'à 2 mg/l (Reynolds et Ahmad, 1995). Les acides humiques terrestres ont montré une diminution générale de l'intensité de fluorescence, ce qui pourrait être le résultat d'une auto-diminution dans les grands agrégats (Sharpless et McGown, 1999), tandis que les acides humiques aquatiques démontrent une augmentation dans certaines régions des spectres (Sharpless et McGown, 1999; Elkins et Nelson, 2001) avec un décalage lié vers le rouge en longueur d'onde d'excitation et vers le bleu en longueur d'onde d'émission. Les variations de longueurs d'ondes sont associées à des changements dans la structure des substances humiques en particulier lors de l'addition de l'aluminium (Elkins et Nelson, 2001). Cependant, le changement de conformation moléculaire est susceptible d'être spécifique du type d'eau et de métal ajouté. Par exemple (Wu et al., 2004) ont identifié un décalage vers le rouge pour les longueurs d'onde d'excitation et d'émission dans les eaux de surface lors de l'addition de mercure.

b.1.3) Température

Les travaux de Wehry (1973) cités dans Vodacek et Philpot (1987) stipulent que la fluorescence est inversement liée à la température du l'augmentation de la diminution de collision à des températures plus élevées. Les changements de fluorescence dus à la température doivent être réversibles car aucune modification n'est apportée à la structure du MOD. Classiquement, la température doit être constante au cours de l'analyse par fluorescence pour éviter toute interférence de diminution thermique, bien que les travaux les plus récents (Baker, 2005) ont étudié les caractéristiques de fluorescence de diminution des effets thermiques des fluorophores présents dans MOD comme une technique pour sonder la structure de la MOD. Dans les eaux de surface l'effet de la congélation a été étudié par rapport aux caractéristiques de fluorescence de la matière organique (Spencer et al., 2007; Hudson et al., 2009). L'intensité de fluorescence de tous les pics a diminuée sous l'effet de cycles de gel et dégel.

c) Les spectres de fluorescence

c.1) Spectre d'émission

La plupart des études qui utilisent la fluorescence se servent de cette technique d'analyse parce qu'elle est simple et rapide. L'échantillon est excité à une longueur d'onde fixe et on mesure sa fluorescence entre une longueur d'onde légèrement supérieure à la longueur d'onde d'excitation et 700 nm environ. Le spectre ainsi obtenu se compose d'un pic unique et large, en forme de cloche, dont l'intensité maximale (F_{MOD}) reflète la quantité de matière organique

dissoute (MOD) présente dans l'échantillon. La position du pic varie sur l'axe des abscisses (longueurs d'onde d'émission) en fonction de la longueur d'onde d'excitation (Sierra et al., 2000) et de l'origine de la MOD (McKnight et al., 2001).

c.2) Les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEE)

Les matrices de fluorescence sont des cartes de fluorescence de l'ensemble des fluorophores d'un mélange. Elles permettent de caractériser plusieurs composés (ou fluorophores) dans un mélange. L'acquisition de ce type de graphe est faite généralement sur la base d'une série de spectres d'émission. L'expérimentation consiste à enregistrer les spectres d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation, puis à rassembler ces données sur un diagramme en trois dimensions, où l'on porte à la fois la longueur d'onde d'émission, la longueur d'onde d'excitation et l'intensité de fluorescence. Puis les points d'égale intensité sont reliés entre eux comme on le ferait pour des courbes de niveau. On obtient alors une carte de relief très caractéristique de l'échantillon étudié. Aujourd'hui, la matrice d'excitation-émission est une technique largement utilisée dans les études aquatiques. Parmi les pics usuellement détectés dans les échantillons d'eau (Hudson et al., 2007) on repère en général les cinq suivants: A – caractéristique de substance humiques, C – caractéristique de substances humiques, B – de type tyrosine, T₁ – de type tryptophane, T₂ – de type tryptophane ainsi que des azurants optiques (Figure I.20).

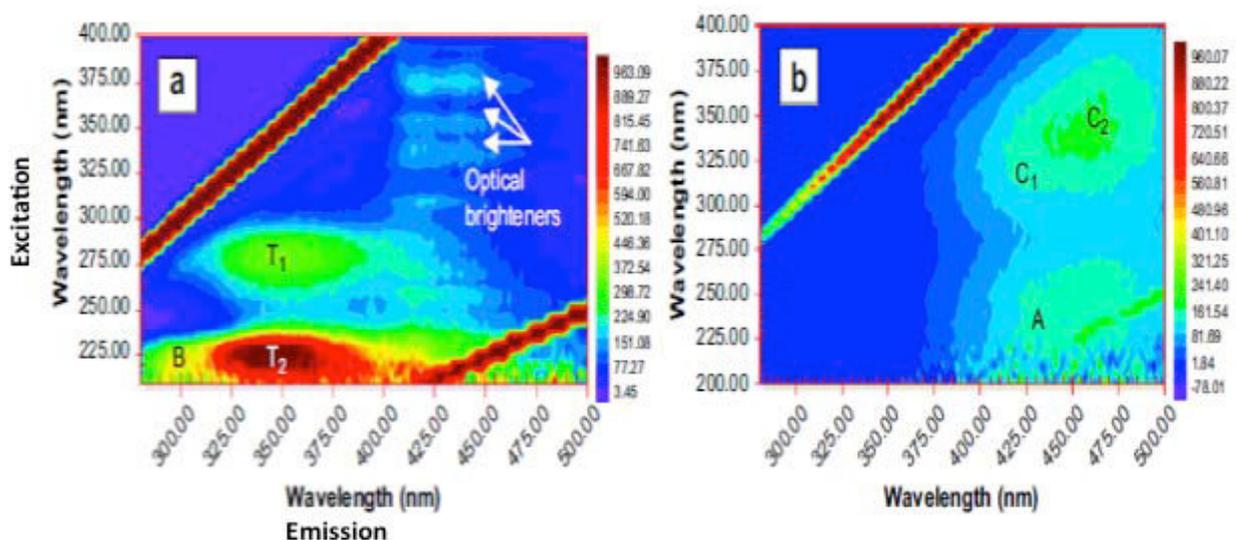


Figure I. 20 : matrices d'excitation –émission (MEEs) pour : (a) les eaux usées et (b) l'eau de rivière « propre », avec B [type tyrosine, T₁ et T₂ [type tryptophane, A et C₁ [type fulvique, C₂ [type humique).

c.3) Fluorescence synchrone

Les spectres synchrones de fluorescence ont ceci de particulier que la longueur d'onde d'excitation varie en fonction de la longueur d'onde d'émission. Ils sont obtenus le plus souvent avec un décalage $\Delta\lambda$ de longueur d'onde constant : $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex}$. La Figure I.21 montre un schéma simplifié de Jablonski pour expliquer les principes du spectre de fluorescence synchrone. Une molécule peut être excitée sur l'ensemble de la bande d'absorption de longueur d'onde à partir d' A_1, A_2, \dots, A_9 et pourrait donner la fluorescence à longueur d'onde F_1, F_2, \dots, F_9 . Généralement, le spectre d'émission de fluorescence d'un fluorophore reste inchangée, quelle que soit la longueur d'onde d'excitation, à l'exception de la variation de l'intensité de fluorescence qui dépend de la probabilité de la transition électronique de la molécule. Pour obtenir un spectre d'émission de fluorescence, la molécule est généralement excitée à son maximum d'absorption (A_5) et la fluorescence est collectée dans toutes les longueurs d'onde d'émission, c'est à dire $F_1, F_2, F_3, \dots, F_9$. Un spectre d'excitation de fluorescence est obtenu en excitant la molécule à tous les longueurs d'onde d'excitation possibles, par exemple A_1, A_2, \dots, A_9 , et la collecte de la fluorescence seulement au maximum d'émission (F_5). Mais, dans le cas du spectre de fluorescence synchrone, un intervalle de longueur d'onde particulière est choisi, de sorte qu'un signal est observé seulement quand $\Delta\lambda$ correspond à l'intervalle entre une bande d'absorption et une bande d'émission. Donc, par exemple en prenant $\Delta\lambda = A_5 \sim F_5$, nous ne verrons de fluorescence que lorsque le monochromateur d'excitation est à A_5 et la fluorescence est à F_5 . L'intensité de fluorescence lue à F_5 . Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'un spectre complet soit enregistré (Patra et al., 2002).

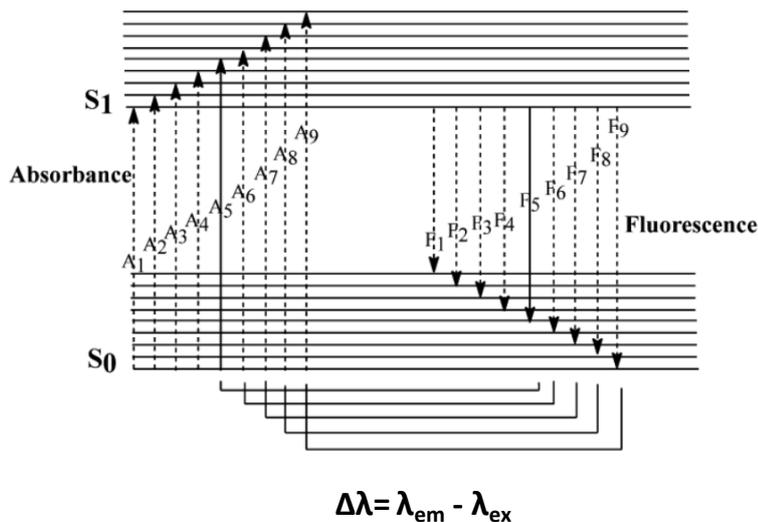


Figure I.21 : Fluorescence synchrone et diagramme de Jablonski (Patra, 2002).

Les spectres synchrones donnent une information plus complète sur les mélanges de fluorophores et sont mieux structurés que les spectres d'émission. Ils sont pratiques à manipuler et rapides à obtenir. Ils sont un bon compromis face au spectre de luminescence totale ou matrice d'excitation et d'émission de fluorescence. En 1982, Inman et Winefordner ont développé la notion de spectre de fluorescence synchrone en énergie, dans lequel une différence d'énergie constante ($\Delta\nu$) entre excitation et d'émission des monochromateurs est maintenue. Cette approche a été appliquée pour analyser les HAP dans les échantillons d'eau (Andrade Eiroa et al., 2000).

Dans le spectre de fluorescence synchrone d'un échantillon d'eau obtenu pour une différence de 50 nm entre la longueur d'onde d'excitation et la longueur d'onde d'émission, la bande correspondant à une longueur d'onde d'excitation centrée sur 280 nm est représentative d'un ensemble de molécules similaires au tryptophane. La seconde bande à une longueur d'onde d'excitation 355 nm est liée notamment à la présence d'acides humiques et fulviques dans la matière organique dissoute (Ahmad et Reynold, 1995 ; Pons et al., 2011; Pons et al., 2004; Reynolds et al., 2003). La **Figure I.22** présente le spectre de fluorescence synchrone d'une eau usée domestique et d'une eau de la rivière où l'on peut voir clairement les pics des molécules de type tryptophane (Fluo T) et des acides humiques et fulviques (A.H. et A.F.).

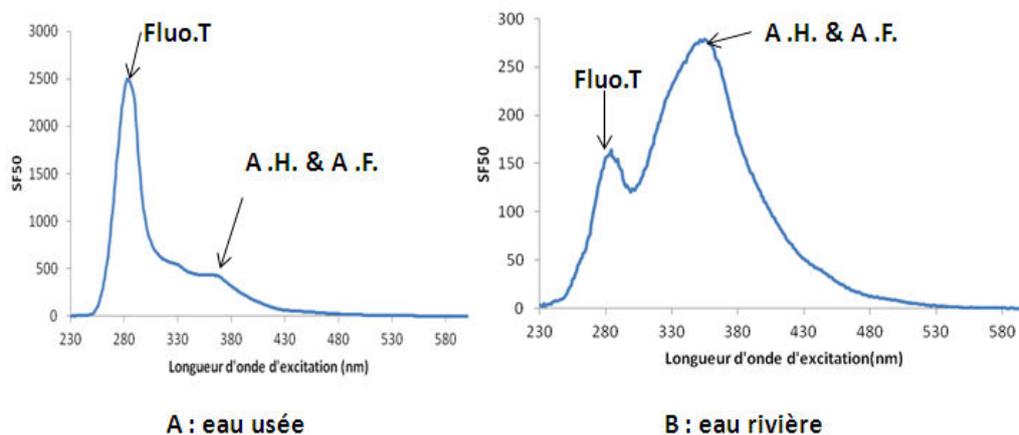


Figure I.22 : Spectre de fluorescence synchrone (SF50) obtenue sur un échantillon d'eau usée domestique (A) et un échantillon d'eau rivière (B).

I.III.2.4. Les azurants optiques

Les azurants optiques (AO), des agents de blanchiment fluorescents, sont des colorants qui absorbent la lumière dans la région ultraviolette et violette (généralement 340-370 nm) du spectre électromagnétique, et réémettent la lumière dans la région bleue (typiquement de 420 à

470 nm). Ces additifs sont souvent utilisés pour améliorer l'apparence de la couleur du tissu et du papier, provoquant un effet «blanchiment», ce qui rend les matériaux semblent moins jaune en augmentant la quantité globale de la lumière bleue réfléchi. Les azurants optiques peuvent être classés, en fonction de la structure et ses propriétés, dans environ 11 grandes familles de produits chimiques, chacune contenant de nombreuses sous-familles, des centaines de composés, et des milliers de différentes formulations. Près de 80% des azurants optiques sont dérivés du stilbène (Figure I.23).

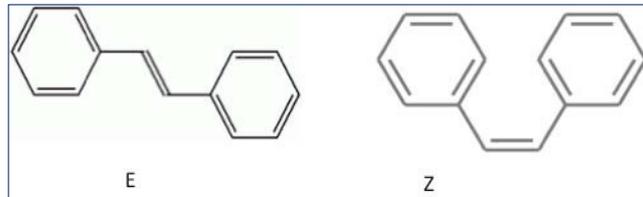


Figure I.23 : Représentation topologique du (E) et du (Z)-stilbène.

Les principaux matériaux dans lesquels on retrouve ces molécules sont les détergents, les papiers, les textiles et les plastiques. On peut également retrouver ces molécules dans les cosmétiques et les peintures. Les agents azurants sont peu ou pas toxiques. Ils sont difficilement biodégradables et leur potentiel de bioaccumulation est considéré comme négligeable. En raison de leur utilisation importante dans les détergents, l'eau semble être la route principale empruntée par ces molécules pour se diffuser dans l'environnement. Au niveau des stations d'épuration, l'élimination de ces molécules dépend des différentes méthodes de traitement adoptées. Normalement, de 50 % à 90 % des azurants optiques présents dans les eaux usées sont éliminés et se retrouvent principalement dans les boues d'épuration. Les molécules restantes après le traitement continuent leur cheminement en direction des lacs et les rivières. Les eaux usées de lavage sont les plus grands contributeurs d'azurants optiques aux systèmes de traitement des eaux usées, car elles retiennent une grande partie des azurants optiques dissous. Il existe plusieurs méthodes pour détecter les azurants optiques dans les cours d'eau. La première méthode consiste à placer des tampons de coton dans les cours d'eau, en leur permettant d'adsorber des azurants optiques pour une certaine période de temps. Après la collecte, ces tampons sont séchés et exposés à la lumière UV. Ils seront fluorescents si des azurants optiques sont présents. Cette méthode est à la fois peu coûteuse et simple, mais elle a une faible sensibilité. Une autre approche est la chromatographie liquide à haute performance, une méthode qui utilise un instrument d'une grande sensibilité mais elle est coûteuse et nécessite un technicien qualifié (Shu et Ding, 2005). La troisième approche consiste à utiliser

un fluorimètre. La méthode de Hartel et al., (2007a) consiste à tracer le spectre de fluorescence synchrone, puis à irradier l'échantillon à l'aide d'une lampe UV émettant à 365 nm pendant une durée de 15 minutes et ensuite à obtenir le nouveau spectre synchrone. Les deux spectres sont ensuite comparés, plus particulièrement en ce qui concerne la valeur de la fluorescence à 355 nm. Cette méthode identifie les échantillons positifs pour les azurants optiques : c'est-à-dire ceux pour lesquels le taux de réduction de la fluorescence après exposition à la lumière UV pendant 15 min est supérieur à 15%. Cette méthode est capable de détecter les azurants optiques jusqu'à une concentration de 5µl/L. Les mesures fluorimétriques d'azurants optiques constituent une méthode peu coûteuse, simple et rapide pour distinguer les sources de contamination fécale humaine des sources non humaines (Hartel et al., 2008 ; Cao et al., 2009).

I.III.2.5. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les HAP constituent une famille de composés organiques résultant de la fusion d'au moins deux cycles aromatiques (Figure I.24). A ce titre ils peuvent faire partie de la matière organique dissoute. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est de l'ordre de 130. Environ 16 composés sont généralement considérés pour les études environnementales (Brignon, 2006). Ces molécules sont assez stables chimiquement et leur biodégradation est généralement lente. C'est pourquoi ils appartiennent à la classe des Polluants Organiques Persistants ou POP (Jones et al., 1989). La toxicité aigüe n'est pas le problème majeur posé par les HAP car les concentrations à atteindre sont très élevées et rarement rencontrées dans l'environnement. Par contre, leur toxicité chronique, suite à l'exposition à de faibles doses sur une longue période, est beaucoup plus problématique (Bonnard et al., 2010). Les risques les plus importants liés aux HAP sont leur effet mutagène et cancérigène. En effet, certains d'entre eux ont été classés comme cancérogènes probables ou possibles chez l'humain par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), l'US EPA, et l'Union européenne.

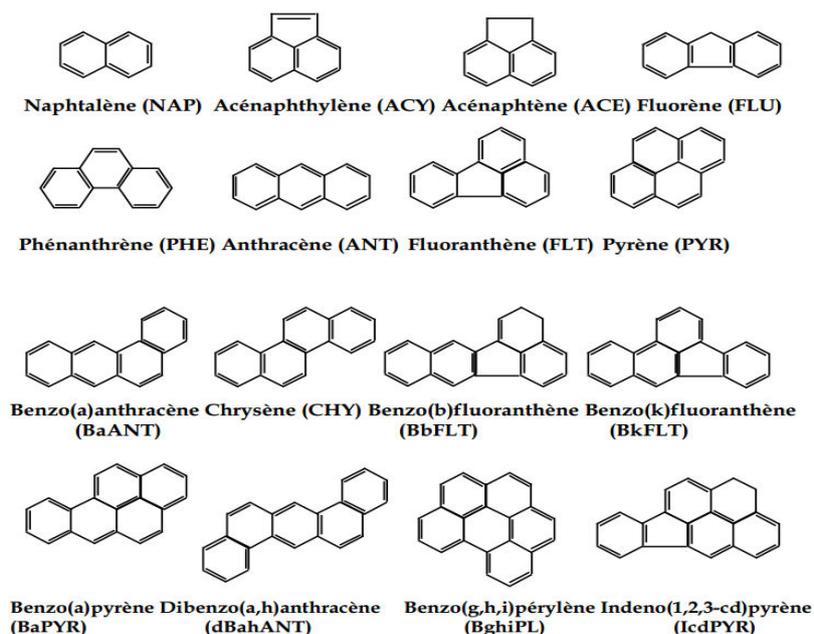


Figure I.24 : Formules semi-développées des 16 HAP prioritaires selon l'agence environnementale américaine (US EPA).

Les HAP peuvent être d'origine naturelle, mais les principales sources sont les activités industrielles. Leur sort dans le milieu aquatique peut être détectée par des techniques optiques telles que la spectroscopie UV-visible et la fluorescence (Kavanagh et al, 2009; et al, 2011). Ces techniques sont plus faciles à utiliser pour l'évaluation rapide que les techniques de laboratoire qui se base à l'extraction par des solvants et HPLC. Le **tableau I.6** montre la longueur d'onde d'excitation et d'émission pour 15 HAP (Rodier, 2009).

Tableau I.6 : La longueur d'onde d'excitation et d'émission pour 15 HAP.

HAP	λ excitation(nm)	λ émission(nm)
Acénaphhtène	275	350
Anthracène	260	420
Benzo(a)anthracène	260	420
Benzo(b)fluoranthène	290	430
Benzo(k)fluoranthène	290	430
Benzo(ghi)pérylène	290	430
Benzo(a)pérylène	290	430
Chrysène	260	420
Dibenzo'a,h) anthracène	290	430
Fluoranthène	270	440
Fluorène	275	350
Indéno (1, 2, 3-cd) pyrène	250	500
Naphtalène	275	350
Phénanthrène	275	350
Pyrène	270	440

I.III.2.6. Les composés azotés

L'azote est essentiel pour les organismes vivants comme une composante importante de protéines, y compris le matériel génétique. Les plantes et les micro-organismes transforment l'azote minéral en formes organiques. Dans l'environnement, l'azote minéral se retrouve dans différents états d'oxydation sous forme de nitrate (NO_3^-) et nitrite (NO_2^-), d'ammonium (NH_4^+) et d'azote moléculaire (N_2). Elle subit des transformations biologiques et non biologiques dans l'environnement, dans le cadre du cycle de l'azote. Les principaux procédés non biologiques impliquent des transformations de phase telles que la volatilisation, sorption et la sédimentation. Les transformations biologiques consistent en:

- a) l'assimilation des formes minérales (ammoniacque et nitrate) par les plantes et des micro-organismes, pour former de l'azote organique par exemple les acides aminés.
- b) la réduction de l'azote gazeux en ammoniac et en azote organique par des micro-organismes.
- c) l'oxydation de l'ammoniacque en nitrates et en nitrites (nitrification).
- d) l'ammonification de l'azote organique pour produire de l'ammoniacque lors de la décomposition de la matière organique.
- e) la réduction bactérienne du nitrate d'oxyde nitreux (N_2O) et d'azote moléculaire (N_2) dans des conditions anoxiques (dénitrification).

Pour une meilleure compréhension du cycle de l'azote, il est fortement recommandé que toutes les espèces d'azote soient présentés en mg /L d'azote (par exemple N-NO_3^- , N-NH_4^+), plutôt que comme mg /L de NO_3^- ou NH_4^+ .

I.III.2.6.1. L'azote ammoniacal

L'azote ammoniacal se produit naturellement dans les plans d'eau résultant de la décomposition des matières organiques et minérales azotés dans le sol et l'eau, l'excrétion par le biote, la réduction de l'azote gazeux dans l'eau par des micro-organismes et des échanges gazeux avec l'atmosphère. Il est également rejeté dans des cours d'eau par des procédés industriels et aussi comme une composante de déchets municipaux ou d'eux résiduaux (Delpla et al., 2009; Bates et al., 2008). À certains niveaux de pH, des concentrations élevées d'ammoniac (NH_3) sont toxiques pour la vie aquatique et, par conséquent, influe sur l'équilibre écologique des masses d'eau. En solution aqueuse, l'ammoniac non ionisé existe en équilibre avec l'ion ammonium. La concentration est dépendante de la température, du pH et de la concentration total en ammoniac. Le changement en pourcentage de ces deux formes (d'ammonium et ammoniac) à différentes valeurs de pH est illustré dans la [Figure I.25](#). Des pertes importantes d'ammoniac peuvent se produire par volatilisation avec l'augmentation du pH. L'azote ammoniacal forme

également des complexes avec plusieurs ions métalliques et peut être adsorbé sur des particules colloïdales en suspension, des sédiments et des matériaux de fond.

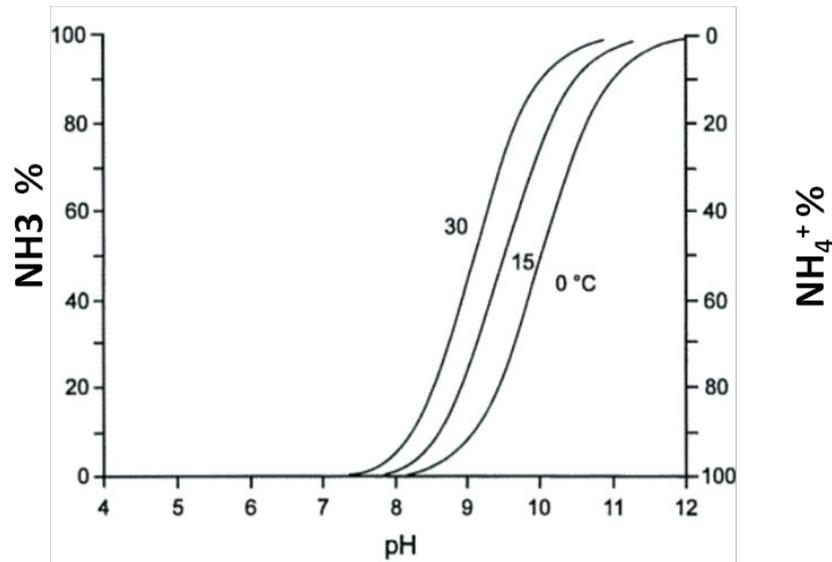


Figure I.25 : Relation générale entre le pourcentage d'ammonium et ammoniac et le pH dans les eaux douces (Chapman, 2002).

Les eaux non polluées contiennent de petites quantités d'azote ammoniacal. Les concentrations totales d'azote ammoniacal mesurées dans les eaux de surface sont généralement inférieures à 0,2 mg N/L, mais peuvent atteindre 2-3 mg N/L. Des concentrations plus élevées pourraient être une indication de la pollution organique, comme des eaux usées domestiques, les déchets industriels et ruissellement des engrais. (WHO, 2003).

Les échantillons destinés à la détection d'azote ammoniacal doivent être analysés dans les 24 heures. Il existe de nombreuses méthodes pour le mesurer. Les plus simples, qui sont adaptées pour les eaux avec peu ou pas de pollution, sont des méthodes colorimétriques en utilisant le réactif de Nessler ou la méthode du phénate.

I.III.2.6.2. Les nitrates

L'ion nitrate (NO₃⁻) est la forme commune de l'azote dans les eaux naturelles. Il peut être biochimiquement réduit en nitrite (NO₂⁻) par des processus de dénitrification, habituellement, dans des conditions anaérobies. L'ion nitrite est rapidement oxydé en nitrate.



Les sources de nitrates dans les eaux de surface comprennent des roches ignées, les eaux de drainage et des débris végétaux et des animaux. Les nitrates sont des nutriments essentiels pour les plantes aquatiques et les fluctuations saisonnières peuvent être causées par la croissance des végétaux et leur décomposition. Les concentrations naturelles, qui dépassent rarement 0,1 mg/L

N-NO_3^- , peuvent être augmentées par les eaux résiduaires urbaines et industrielles, y compris les lixiviats de sites d'élimination des déchets dans les décharges sanitaires. Dans les zones rurales et périurbaines, l'utilisation d'engrais à base de nitrate minéral peut être une source importante. Quand elles sont influencées par les activités humaines, les eaux de surface peuvent avoir des concentrations de nitrates jusqu'à 5 mg/L N-NO_3^- , mais souvent inférieure à 1 mg/L N-NO_3^- . Des concentrations supérieures à 5 mg/L N-NO_3^- indiquent généralement la pollution par les déchets (humains ou animaux) ou le ruissellement de sols agricoles à forte concentration en engrais. L'Organisation mondiale de la Santé (OMS) a recommandé la limite maximale de NO_3^- dans l'eau potable est de 50 mg/L (ou $11,3 \text{ mg/L}$ pour N-NO_3^-) (WHO, 2003). Les nitrates sont présents dans les eaux souterraines en raison du lessivage du sol et dans les zones où il y a un épandage d'engrais azotés, les eaux souterraines peuvent atteindre des concentrations très élevées. Dans certaines régions, de fortes hausses des concentrations de nitrates dans les eaux souterraines au cours des 20 ou 30 dernières années ont été liées à une augmentation des épandages d'engrais, en particulier dans la plupart des régions agricoles traditionnelles de l'Europe (Limbrick, 2003; Strebel et al., 1989). Les concentrations des nitrates et les débits des rivières ont la même tendance annuelle, avec les valeurs les plus faibles pendant l'été (de Juillet à Septembre) et les valeurs les plus élevées en hiver (de Janvier à Mars) (Baurès et al., 2013). Les concentrations en nitrates dans l'eau provenant des terres agricoles sont affectées par l'utilisation des terres, la gestion des terres et des conditions environnementales - en particulier le climat et le sol. Les concentrations ont tendance à être plus élevées dans les zones les plus sèches (bien que la masse de nitrates perdue soit généralement plus petite). De même manière, les flux des rivières au début de l'hiver ont tendance à avoir des concentrations supérieures en nitrates liés à l'agriculture plus que les flux en fin de l'hiver (Figure I.26).

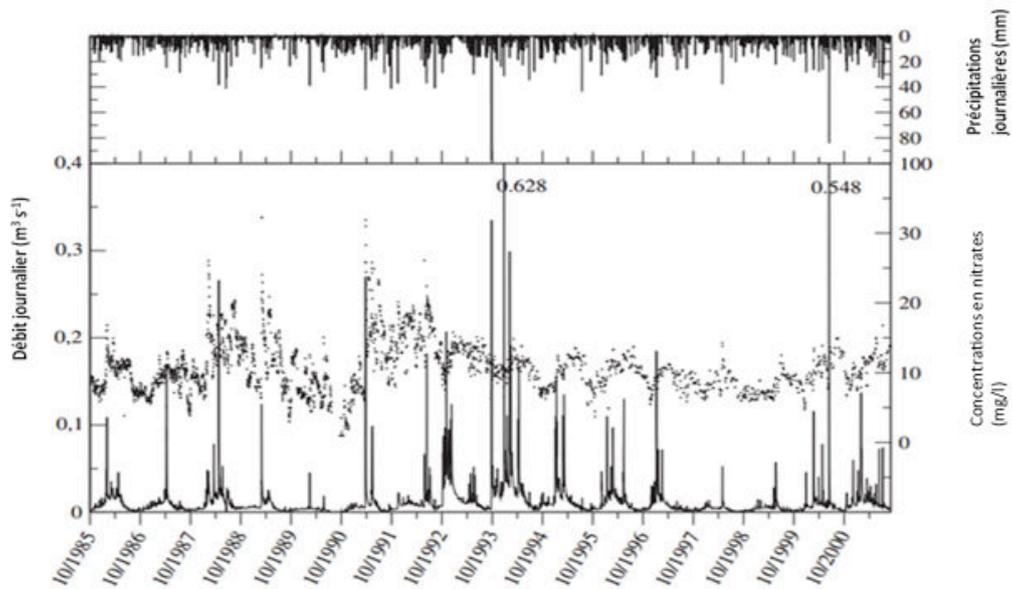
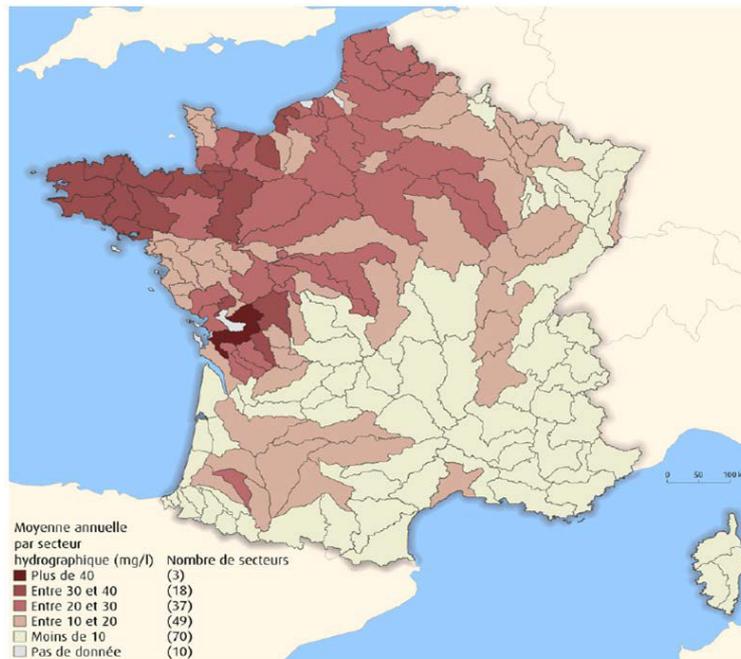


Figure I.26 : Débit journalier ($m^3 s^{-1}$), les concentrations journalières des nitrates ($mg N/L$) et les précipitations journalières (mm) dans la rivière de Montoussé, à la sortie du bassin Auradé en France (source: Ferrant et al., 2011).

En France, les teneurs en nitrates les plus élevées se trouvent dans une grande région nord-ouest, marquée par l'importance des activités agricoles et le caractère intensif de l'élevage (Figure I.27).



Sources : SOeS d'après Agences de l'eau, 2007 – MEDDTL, BD Carthage, 2008.

Figure I.27 : Concentrations moyennes en nitrates dans les cours d'eau en France par secteur en 2007.

I.III.2.6.3. L'azote organique

L'azote organique consiste principalement en des matières protéiques (acides aminés, acides nucléiques). L'azote organique est naturellement sujet à des fluctuations saisonnières de la communauté biologique, car il est principalement formé dans l'eau par le phytoplancton et les bactéries. L'azote organique comprend deux types (dissous et particulaire). L'azote organique dissous (NOD) comprend la plus grande partie (60-69%) de l'azote total dissous dans les systèmes aquatiques, comme les lacs, les rivières, les estuaires et les eaux de surface des océans (Berman et Bronk, 2003; Worsfold et al., 2008). Le NOD provient principalement des rejets d'élevage, des rejets industrielles, des eaux usées municipales et des sites d'élimination des déchets (Bronk et al., 2007). Une partie de cet azote est détectable sous forme de substances de type tryptophane ou de type tyrosine par fluorescence. L'azote organique particulaire (NOP) est une composante-clé du cycle de l'azote car, bien que représentant une faible partie de l'azote organique, c'est cependant la fraction lourde qui va donc pouvoir sédimenter et être exportée hors de la couche de surface. L'augmentation des concentrations d'azote organique pourrait indiquer la pollution d'un cours d'eau.

I.III.2.7. Les ions majeurs

Les principaux ions (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) sont naturellement très variables dans les eaux des surfaces et souterraines en raison de conditions géologiques, climatiques et

géographiques locales. Les activités humaines dans le bassin versant influencent également la composition ionique, en modifiant les régimes de décharge et le transport de la matière particulaire dans le paysage, et en changeant la composition chimique des eaux de surface et les dépôts atmosphériques de solutés par les précipitations humides et sèches. La composition ionique des eaux de surface est généralement considérée comme relativement stable et insensible aux processus biologiques qui se produisent dans un cours d'eau. Les concentrations de magnésium, de sodium et de potassium n'ont pas tendance à être fortement influencées par les activités métaboliques des organismes aquatiques, tandis que le calcium peut montrer des dynamiques saisonnière et spatiale résultant de l'activité biologique. De même, les concentrations de chlorure ne sont pas fortement influencées par l'activité biologique, alors que les concentrations de sulfates et le carbone minéral (carbonate et bicarbonate) peuvent être pilotés par la production et la respiration des cycles du biote aquatique (Wetzel, 2001).

I.III.2.8. Les métaux

Les métaux sont présents naturellement et sont intégrés dans les organismes aquatiques par l'alimentation et l'eau. Les métaux tels que le cuivre, le sélénium et le zinc sont des composants métaboliques essentiels à de faibles concentrations. Cependant, les métaux ont tendance à la bioaccumulation dans les tissus (Harguinteguy et al., 2014). Des concentrations élevées de métaux peuvent avoir des conséquences négatives pour la faune et les humains. Par exemple l'arsenic, un élément semi-métallique qui se trouve naturellement dans certaines eaux de surface et souterraines, peut causer des cancers chez les personnes exposées à des concentrations excessives par l'eau potable, les eaux de baignade, ou de la nourriture. Les activités humaines telles que l'exploitation minière et l'industrie lourde peuvent entraîner des concentrations plus élevées que celles qui seraient trouvés naturellement (Alonso Castillo et al., 2013). Les métaux ont tendance à être fortement associés à des sédiments dans les milieux aquatiques et leur disponibilité dans l'eau est largement affectée par le pH et le contenu de l'eau de la matière organique. Donc, la surveillance de la qualité de l'eau pour les métaux devrait également prendre en compte les concentrations dans les sédiments, afin de ne pas négliger une source potentielle de contamination métallique des eaux de surface.

I.IV. La modélisation de la qualité de l'eau des rivières

La qualité de l'eau est un sujet vaste et complexe. Comme cela l'a été exposé précédemment, il est d'usage de définir la qualité de l'eau par plusieurs paramètres connus (physiques, chimiques et biologiques). Il est reconnu que la dégradation de la qualité des eaux de surface, les eaux souterraines et les systèmes d'eau côtières est principalement contrôlée par la structure

géologique et la lithologie des bassins versants / aquifères, les réactions chimiques qui ont lieu dans les bassins versants / aquifères ainsi que le type d'occupation du sol et les activités humaines (Loukas, 2010; Melidis et al., 2007; Naseem et al., 2010, Tsakiris et al., 2009). La nécessité d'un énorme nombre d'analyses afin de bien caractériser la qualité de l'eau a conduit à la création d'un grand nombre de modèles permettant de la prédire. Le but de la modélisation doit être clair et bien défini pour atteindre un maximum de simplicité compatible avec le degré requis de précision et de détail dans le processus de description du système naturel:

- Dans un sens scientifique le but de la modélisation de développer un modèle conceptuel clair basé sur toutes les informations disponibles ainsi que de mieux comprendre le régime de transport des polluants.
- La modélisation peut être utilisée pour évaluer (prédire) la future qualité de l'eau résultant de différentes stratégies de gestion. Par exemple, l'évaluation de l'amélioration de la qualité de l'eau après l'installation d'une nouvelle station d'épuration des eaux usées, ou l'effet de l'évolution industrielle et de rejets d'effluents.

Il existe différents types de modèles :

1) Les modèles mécanistes de la qualité de l'eau sont des modèles qui grâce à des outils mathématiques expriment les mécanismes du processus qui induisent des changements de la qualité de l'eau et conduisent à établir des relations "cause et effet". Les modèles mécanistes ont certains avantages:

- Pour avoir un aperçu et une meilleure compréhension de la qualité d'un cours d'eau particulière;
- Pour fournir des informations sur les relations "cause et effet»;
- Pour indiquer ce qui n'est pas compris;
- Pour fournir une capacité de prédiction.

2) Les modèles empiriques sont des modèles "boîte- noire". Comme des nombreux modèles statistiques, ils permettent une description de relations fixes entre les données d'entrée et les résultats de sortie avec un minimum de compréhension sur la façon dont le système fonctionne. Les modèles statistiques estiment les paramètres à travers l'analyse statistique et il faut ensuite vérifier l'adéquation du modèle sur un jeu de données n'ayant pas servies au calage. L'une des principales limitations des modèles empiriques est qu'ils ne peuvent pas être mis en œuvre dans d'autres systèmes pour des données hors de la gamme utilisée pour la création du modèle.

3) Les modèles conceptuels qui englobent les modèles systémiques, paramétriques, boîte-grise, quasi-déterministes, et synthétiques.

Les progrès l'informatique et des méthodes mathématiques ont permis de mettre en place des outils qui sont aujourd'hui indispensables pour toutes les activités de la vie humaine. Cet aspect est tout à fait général et global. Il comprend également les problèmes de protection de la qualité de l'eau. L'avantage de l'application de ces outils pour le contrôle de la qualité de l'eau des rivières, des lacs et des aquifères est maintenant apprécié par tous les scientifiques et les professionnels travaillant dans ce domaine. Un modèle de qualité de l'eau des rivières est une formulation mathématique des processus biologiques et physico-chimiques (diffusion, dispersion, advection, sédimentation, resuspension des sédiments...) ainsi que du transport dans les rivières. Historiquement, la modélisation de la qualité de l'eau de la rivière avait commencé avec Streeter and Phelps (1925). Ces auteurs ont décrit la décomposition bactérienne de carbone organique caractérisé par une demande biochimique en oxygène (DBO) et son impact sur les conditions de l'oxygène dissous. Cette approche simple par des cinétiques de premier ordre a été améliorée en trois étapes principales. La première étape a été l'amélioration du modèle en introduisant la vitesse de sédimentation et le taux de décomposition de la matière dissoute. Le modèle a également été amélioré en utilisant des résultats de la recherche sur le taux de réaération de surface. La seconde étape a été l'intégration d'un cycle de l'azote simplifié: l'azote ammoniacal, les nitrates et les nitrites sont pris en compte comme de nouveaux composants. Ces compléments apparaissent dans QUAL1E, le premier modèle de la famille QUAL. Dix ans plus tard, la troisième étape a encore étendue l'approche en intégrant le cycle du phosphore et les algues, permettant de prendre en compte l'azote organique, le phosphore (organique et minéral), et la biomasse des algues (en termes de chlorophylle a) comme variables d'état supplémentaires. Ce modèle est connu aujourd'hui comme QUAL2E (Brown et Barnwell, 1987).

Après 1995, la pollution diffuse a été réduite en raison d'un fort contrôle de son rejet dans les pays développés. Cependant, les dépôts atmosphériques (sec et humide) de composés organiques, de métaux lourds et de composés azotés ont montré des effets croissants sur la qualité de l'eau des rivières (Golomb et al., 1997). En complément des modèles tels que QUAL 2K (Fang et al., 2008), WASP 6 (Artioli et al., 2005), QUASAR (Whitehead et al., 1997 ; Sincock et Lees, 2002), SWAT (Grizzetti et al., 2003), MIKE 21 (Warren et Bach, 1992) et MIKE 31 (Rasmussen et al., 2003), d'autres modèles ont également été développés pour

simuler les conditions plus complexes, comme par exemple dans le cadre d'une étude détaillée de la Seine (Figure I.28).

Riverstrahler est ainsi un modèle générique de modélisation de la qualité de l'eau et du fonctionnement biogéochimique des grands réseaux hydrographiques. Il a été développé d'abord sur la Seine, dans le cadre du programme PIREN-Seine (Billen et al., 1994, Garnier et al., 1995), puis a été appliqué à divers autres grands bassins fluviaux, comme la Moselle (Garnier et Billen, 1999), le Danube (Garnier et al., 2002) ou le Fleuve Rouge (Garnier et al., 2002). Ce modèle est composé de deux modules : Rive, modèle décrivant la cinématique des processus biologiques et chimiques dans les eaux du réseau hydrographique superficiel (colonne d'eau et sédiments), a été couplé avec le modèle hydrologique Hydrostrahler. Les variables d'état d'Hydrostrahler sont des contraintes pour Rive.

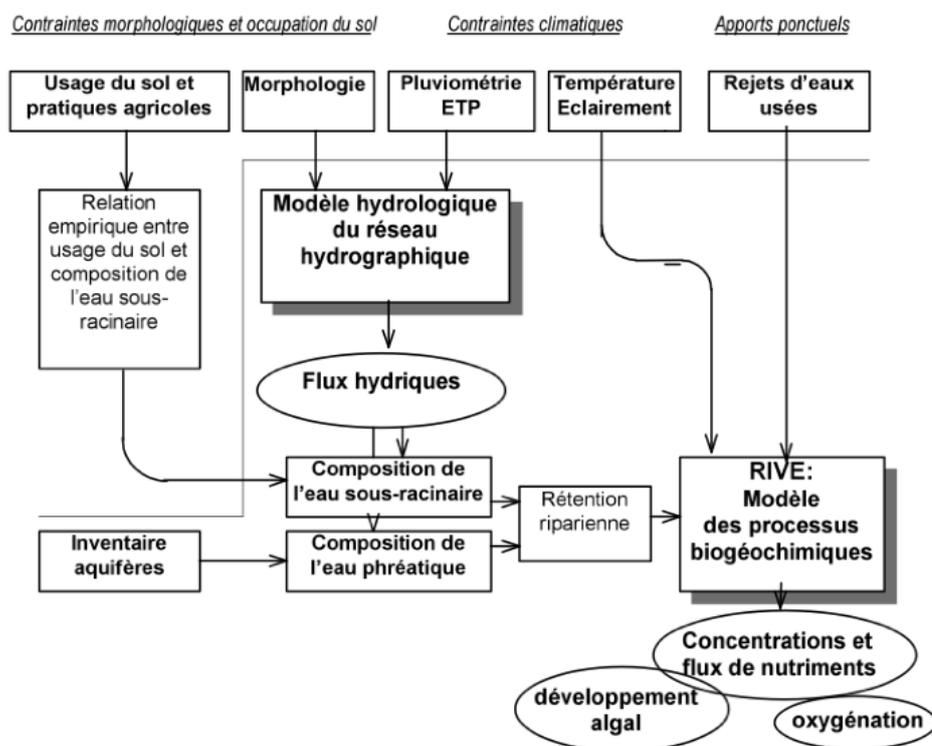


Figure I.28 : Représentation schématique du modèle Riverstrahler.

Le tableau I.7 présente une synthèse des principaux modèles de qualité d'eau en rivière (Reichert et al., 2001 ; Benedini et Taskiris, 2013).

Tableau I.7 : Modèles de qualité d'eau en rivière O : processus modélisé ; N : processus non modélisé.

Modèle	Origine	Bibliographie	Type de modèle
QUAL2	US EPA	(Brown, 1987; Barnwell et al., 1987)	Conceptuel, mécanistique
Hydrodynamique N, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments N, température O, bactéries N, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice N, Phytoplancton O, zooplankton N, algues benthiques N			
WASP6	US EPA	(Ambrose et al., 1988; Wool et al., 2001)	Forçage, mécanistique
Hydrodynamique N, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments O, température N, bactéries N, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice N, Phytoplancton O, zooplankton N, processus benthiques O			
CE-QUAL	US Army Engineer Waterways Experiment Station	(Wells, 2000)	mécanistique
Hydrodynamique O, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments O, température O, bactéries O, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice O, Phytoplancton O, zooplankton O, algues benthiques N			
MIKE11	DHI	(DHI, 1992; Crabtree et al.,	mécanistique
Hydrodynamique O, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments O, température			
ISIS	HR Wallingford, UK	(Wallingford, 1996)	mécanistique
Hydrodynamique O, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments O, température O, bactéries O, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice O, Phytoplancton O, zooplankton N, algues benthiques O			
AQUASIM	EAWAG	(Reichert, 1994)	mécanistique
Hydrodynamique O, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments O, température O, bactéries O, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice O, Phytoplancton O, zooplankton O, algues benthiques O			
DESERT	IIASA	(Ivanov et al., 1996; DeMarchi et al., 1999)	mécanistique
Hydrodynamique O, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments O, température N, bactéries N, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice N, Phytoplancton O, zooplankton N, algues benthiques N			
RIVERSTRAHLER	UMR Sysiphe, France	(Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995)	Conceptuel, mécaniste
Hydrodynamique N, advection O, dispersion N, modèle de qualité des sédiments N, température N, bactéries O, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice O, Phytoplancton O, zooplankton N, algues benthiques N			
ProSe	ENSMP, UMR Sysiphe, France	(Even, 1995; Even et al., 1998; Even et al., 2004;	mécanistique
Hydrodynamique O, advection O, dispersion O, modèle de qualité des sédiments O, température N, bactéries O, oxygène dissous O, azote O, phosphore O, silice O, Phytoplancton O, zooplankton O, algues benthiques O (modèle de qualité du périphyton)			

I.V. Le bassin de la Moselle

Nous allons maintenant présenter les principales caractéristiques du bassin de la Moselle et des quatre affluents de celle-ci sur lesquels notre travail expérimental a été focalisé.

La **Moselle** est une rivière qui coule à travers la France, le Luxembourg et l'Allemagne. C'est un affluent gauche du Rhin qui se jette dans celui-ci à Coblenche, en Allemagne. Il s'agit donc d'un cours d'eau transfrontalier. Une petite partie de la Belgique est également drainée par la Moselle par le biais de l'Our. Son nom vient du latin " Mosella", ce qui signifie la "Petite Meuse" (Mosa en latin). La rivière a donné son nom à deux départements français : Moselle et

Meurthe-et-Moselle. La Moselle prend sa source au col de Bussang dans le massif des Vosges. Une fontaine située à 731 mètres d'altitude (près du col de Bussang) est présentée comme sa source officielle, mais la rivière se forme de la réunion de plusieurs ruisseaux dont certains sourdent à plus de 1 000 mètres, sur les pentes du Grand Drumont (1200 m d'altitude). Les villes principales qu'elle traverse en France sont successivement Remiremont, Epinal, Charmes, Bayon, Toul, Metz, Thionville. Le bassin versant de la Moselle a une superficie totale de 28231 km², incluant 11500 km² au sein du territoire français. Sa longueur totale est de 560 km : 314 km en France, 39 km faisant frontière entre le Luxembourg et l'Allemagne, 208 km exclusivement en Allemagne. Les affluents principaux de la Moselle et leurs vallées se caractérisent par une succession de morphologies assez différenciées pour permettre d'identifier de grands tronçons aux comportements hydrologiques et hydrauliques homogènes. Les affluents de la Moselle en France, d'amont en aval, sont la Moselotte, la **Vologne**, la Niche, le Durbion, l'Avière, l'Euron, le **Madon**, la **Meurthe**, les Bouvades, l'Ingressin, le Terrouin, l'Esch, le Trey, le Rupt de Mad, la Seille, l'Orne, la **Fensch**, la Bibiche, la Canner, la Boler, la Gander, la Manse et la Sée.

I.V.1. Géologie de la Moselle

Entre les Vosges et la frontière avec le Luxembourg, le réseau hydrographique de la Moselle draine essentiellement le relief de côtes du Plateau Lorrain. La pente de la Moselle est supérieure à 1 % dans le secteur de sa source mais n'est plus que de 0,03 % à l'aval. Les pentes de ses affluents évoluent approximativement de la même manière. La carte géologique des bassins versants montre une grande variété de formations dans le bassin de la Moselle (**Figure I.29**) avec des montagnes aux roches silicatées en amont et une plateforme carbonatée sur le plateau lorrain en aval. Près de sa source, la Moselle écoule sur les schistes grauwackes, gneiss, granites et microgranites des montagnes vosgiennes. Cette zone est caractérisée par une perméabilité faible et les eaux souterraines sont limitées par des moraines quaternaires et des sables granitiques. Donc, la plus grande partie des eaux de pluie est censée être transférée à la rivière par les eaux de ruissellement. En revanche, les grès du Permien et du Buntsandstein situés dans la partie centrale du bassin correspondent à des couches de perméabilité supérieure. Sur la partie silicatée du bassin, les principaux affluents de la Moselle sont la Moselotte (~18% de la décharge de la Moselle à Epinal), qui coule principalement sur les granites et la Vologne (~ 33% du débit de la Moselle à Epinal) qui coule sur des grès. La ville d'Epinal est située sur un changement principal de lithologie. En aval d'Epinal, la Moselle coule sur des formations carbonatées et évaporitiques. Il s'agit des formations de Muschelkalk, y compris des calcaires, des marnes, des dolomies et des dépôts de gypse. Des couches de gypse et anhydrite sont

présents dans les formations du Keuper et du Muschelkalk. Le Durbion et le Madon drainent exclusivement des terrains calcaires, excepté au niveau de leur source. Le Durbion et l'Euron s'écoulent à la fois sur les formations du Muschelkalk supérieur et sur des terrains du Keuper caractérisés par des horizons évaporitiques. Le Madon est le principal affluent de la Moselle sur le plateau carbonaté. Il présente la particularité de drainer l'ensemble des lithologies du plateau lorrain et de se situer dans une zone dominée par les activités agricoles. De Pont-à-Mousson à Metz, la Moselle coule sur les argiles du Toarcien (Lexa-Chomard, 2006). L'aval du bassin versant de la Moselle fait une partie du bassin ferrifère lorrain où la Moselle reçoit l'Orne, la Fensch et le Rupt de Mad. La salinité de la Moselle augmente le long de son cours, cette augmentation étant liée soit à des apports d'origine anthropique soit à une salinisation naturelle de l'eau. La salinité naturelle est liée à des formations géologiques particulières. Des affluents comme la Seille et le Sânon apportent des eaux naturellement fortement minéralisées. Par contre une grande part de la salinité mesurée dans la Meurthe aval est d'origine anthropique liée et est à l'industrie du sel.

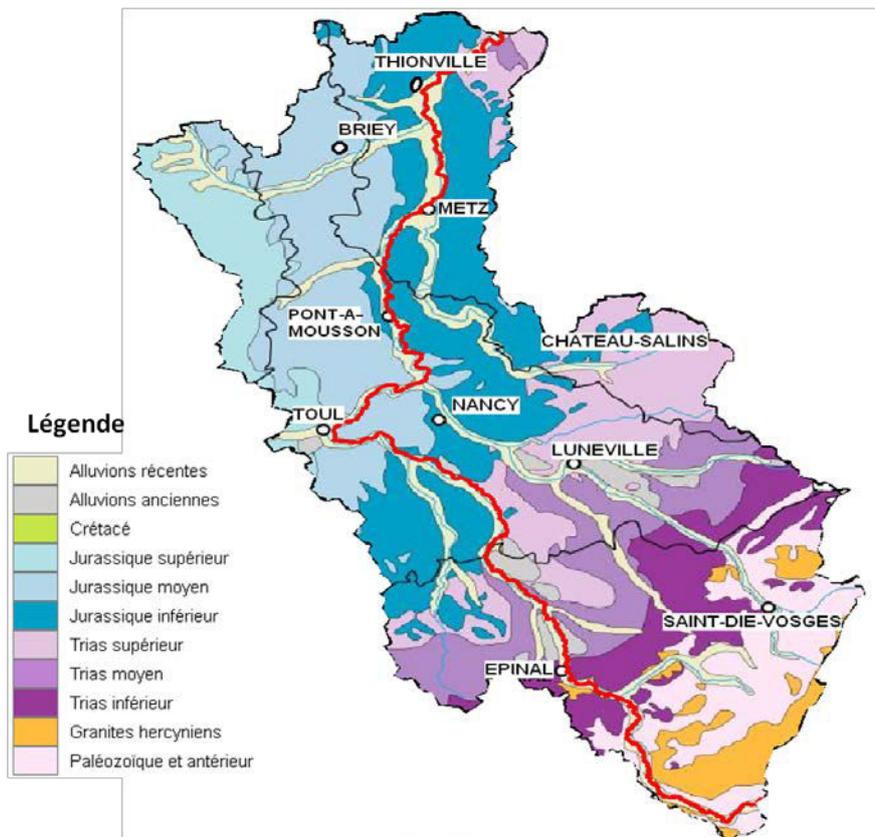


Figure I.29 : Carte géologie du bassin versant de la Moselle.

I.V.2. Hydrologie de la Moselle

Le climat lorrain est océanique dégradé à influence continentale. Les saisons sont marquées, mais du fait de la double influence océanique et continentale, des périodes de fortes précipitations et des périodes de canicule ou de froid sec peuvent se succéder rapidement. Dans les plaines, la pluviométrie annuelle oscille entre 800 et 900 mm. Dans les Vosges, le relief favorise une pluviométrie plus élevée (> 1200 mm et peut aller jusqu'à 2500 mm/an sur le Ballon d'Alsace) (Figure I.30a). Ce sont essentiellement les pluies et non les chutes et la fonte des neiges qui sont à l'origine des écoulements. En raison de la faible capacité de réserve souterraine, ainsi que des possibilités limitées de rétention des crues, le régime d'écoulement de la Moselle présente un caractère irrégulier. La Moselle a un module interannuel de 156 m³/s à la frontière luxembourgeoise (et de 328 m³/s à la confluence avec le Rhin) (Figure I.30b).

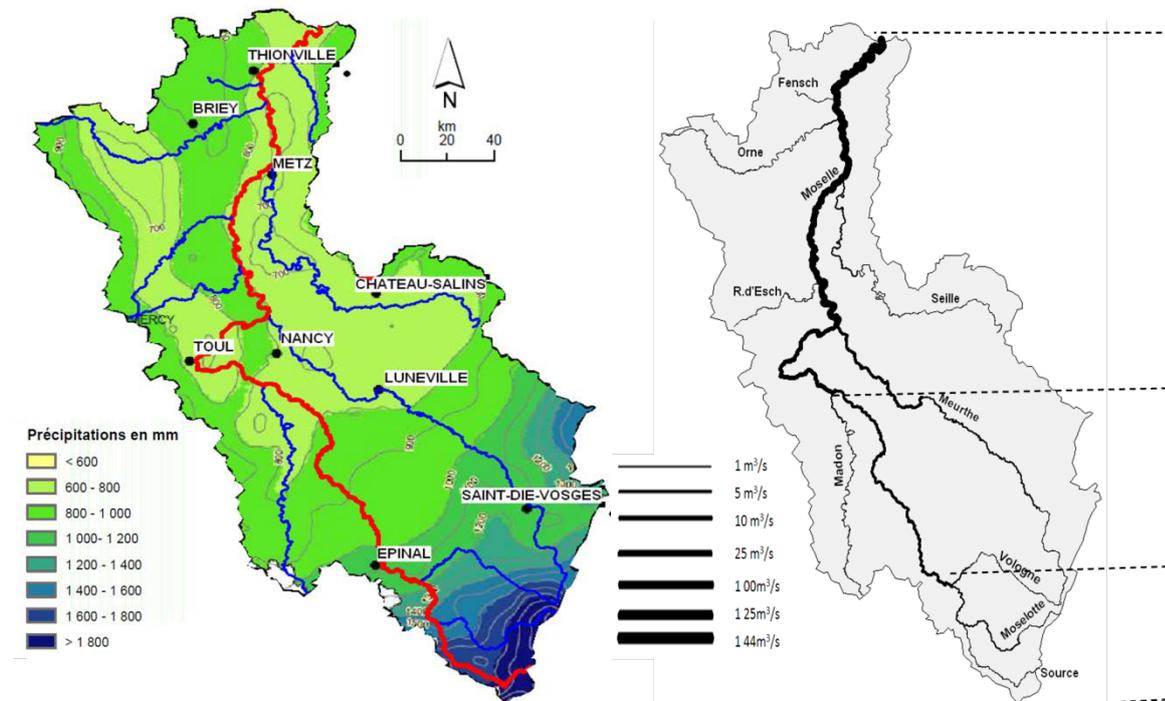


Figure I.30 : a) Précipitations entre 1970-1990 dans le bassin versant de la Moselle. b) Module interannuel des principales rivières dans le bassin versant de la Moselle (Source Garcier, 2000).

I.V.3. Occupation du sol

L'occupation du sol a été quantifiée à l'aide des données CORINE LAND COVER (2006), disponibles auprès de l'institut français de l'environnement (IFEN). Le bassin versant de la Moselle présente une occupation des sols variée (Figure I.31) allant des sols principalement forestiers soumis à des pluies plus ou moins acides sur les Vosges à des sols utilisés majoritairement pour l'agriculture sur le plateau lorrain. La répartition globale de l'occupation

des terres est la suivante : territoires artificialisés = 4.6 %, territoires agricoles = 54 %, forêts et milieux semi-naturels = 38 %, zones industrielles=1.2% le reste étant occupé par les zones humides et des surfaces en eau (<0.3 %). En amont les sols sont acides et la végétation est principalement forestière laissant place, par endroit, à l'agriculture et à l'élevage. Dans la zone médiane, qui comprend les sous-bassins de la Meurthe et du Madon, les terrains sont imperméables en surface mais fissurés en profondeur. En aval (de Nancy à Thionville), les terrains sont fortement perméables. L'industrialisation et l'urbanisation prennent une place importante. Dans cette zone la Moselle a été modifiée afin de faciliter le transport fluvial (construction d'écluses pour contourner les rapides) et les activités industrielles. Cette zone comprend le bassin ferrifère lorrain (Lexa-Chomard, 2006; Allemand et al., 2010).

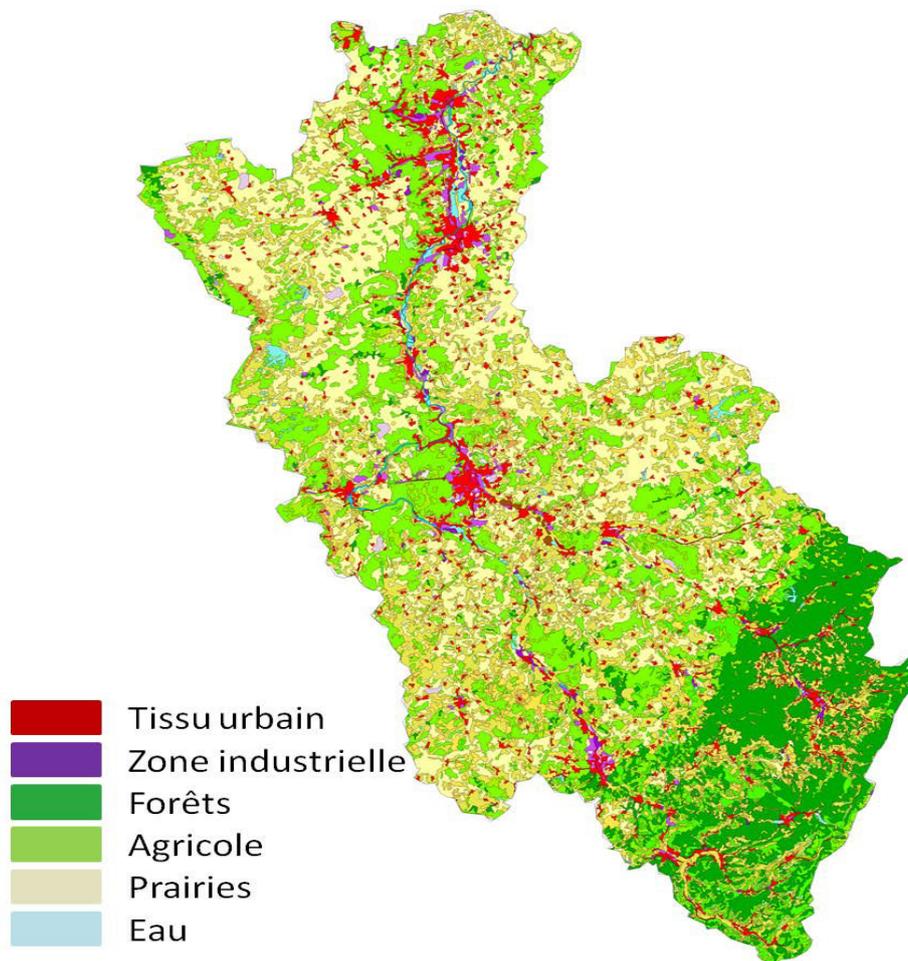


Figure I.31 : Occupation de sol dans le bassin versant de la Moselle (source : CORINE LAND COVER (2006)).

I.VI. Les objectifs de l'étude

Au fil des dernières décennies, suite au développement des activités industrielles et agricoles et de l'urbanisation, les eaux des bassins de la plupart des cours d'eau du monde ont vu leur

qualité se dégrader. Les impacts de ces activités sur le fonctionnement des cours d'eau ont été étudiés à partir des polluants persistants tels que les nitrates et les phosphates (Tappin et al., 2013; Jarvie et al., 2011; Burt et al., 2011), les métaux lourds (Karmanis et al., 2008; Varol et al., 2012) et à partir de la matière organique (Tao et al., 1998; Evans et al., 2005; Meng et al., 2013). Le suivi d'un seul paramètre est, le plus souvent, insuffisant pour déterminer l'origine précise de la pollution dans les cours d'eau car la plupart des polluants sont générés par de multiples activités. Pour avoir plus d'informations sur l'origine et le comportement de la pollution, il est préférable de suivre plusieurs paramètres et de travailler à la fois en concentration et en flux, lesquels sont plus difficiles à évaluer car ils nécessitent la connaissance des concentrations en polluant ET du débit. Or le réseau des stations de mesure, tant en termes de qualité de la masse d'eau que de son débit, est peu dense (Tableau I.8). De plus certaines ont été fermées récemment et d'autres ouvertes, ce qui pose un problème pour le suivi sur le long terme.

Tableau I.8 : Densité des stations (Hydro et SIERM) par km de cours d'eau.

Rivière	Nombre des stations en service		Longueur (km)	Densité des stations par km de cours d'eau	
	SIERM	Hydro		SIERM	Hydro
Moselle	23	13	314	14	24
Meurthe	11	8	160	15	20
Madon	4	3	98	25	33
Fensch	1	0	13.5	14	
Vologne	1	1	50	50	50

Le but de ce travail est de caractériser à pas spatial fin l'état d'un cours d'eau en fonction de la pression anthropique ainsi que de caractériser les flux de pollution (concentration x débit), afin de cerner plus finement les mesures à appliquer (construction de station d'épuration, traitement des eaux de ruissellement, restauration du cours d'eau) pour remédier à cette pression anthropique. Pour cela on se propose de caractériser les différents apports et leur relative importance le long de cours d'eau et d'examiner leur dynamique globale. Pendant notre étude au sein du bassin versant de la Moselle quatre affluents de la Moselle ont été choisis caractérisés par des pressions anthropiques différentes.

Le travail se divise entre activités de terrain et modélisation. La **partie expérimentale** comporte de nombreuses séries de prélèvements, à partir desquelles une photographie spatio-temporelle de l'état des cours d'eau et de la pression anthropique pourra être proposée

Une méthode **d'estimation** des débits en chaque point de prélèvement a été développée : elle permet ensuite d'estimer les flux des nutriments en ces mêmes points.

Ce travail a donné aussi l'occasion de développer des méthodes de caractérisation rapides de la pollution, à partir de méthodes optiques (spectroscopie UV-visible, fluorescence), qui pourraient trouver une application dans d'autres cours d'eau fortement impactés par une activité urbaine et industrielle.

Références

- Ahmad, S.R., Reynolds, D.M., 1995. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research* 29, 1599–1602.
- Allemand, R., 2010. La gestion durable des ressources en eau en milieu agricole: Réflexions générales et applications dans le bassin versant de la Moselle. Editions L'Harmattan, Paris, France.
- Alonso Castillo, M.L., Sánchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., García de Torres, A., Cano Pavón, J.M., 2013. Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Málaga Bay, Region of Andalucía, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin* 76, 427–434.
- Andrade Eiroa, A., Vázquez Blanco, E., López Mahía, P., Muniategui Lorenzo, S., Prada Rodríguez, D., Fernández Fernández, E., 2000. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a complex mixture by second-derivative constant-energy synchronous spectrofluorimetry. *Talanta* 51, 677–684.
- Artioli, Y., Bendoricchio, G., Palmeri, L., 2005. Defining and modelling the coastal zone affected by the Po river (Italy). *Ecological Modelling* 184, 55–68.
- Aspe, C., Jacqué, M., 2012. Environnement et société: Une analyse sociologique de la question environnementale. Les Editions de la MSH, Paris, France.
- Atkins, P.W., Jones, L., 1998. Chimie: molécules, matière, métamorphoses. De Boeck Supérieur, Bruxelles, Belgique
- Baker, A., 2002b. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring. *Water Res.* 36, 189–195.
- Baker, A., 2005. Thermal fluorescence quenching properties of dissolved organic matter. *Water Research* 39, 4405–4412.
- Baker, A., Elliott, S., Lead, J.R., 2007. Effects of filtration and pH perturbation on freshwater organic matter fluorescence. *Chemosphere* 67, 2035–2043.
- Baurès, E., Delpla, I., Merel, S., Thomas, M.-F., Jung, A.-V., Thomas, O., 2013. Variation of organic carbon and nitrate with river flow within an oceanic regime in a rural area and potential impacts for drinking water production. *Journal of Hydrology* 477, 86–93.
- Becker, M.W., Daw, A., 2005. Influence of lake morphology and clarity on water surface temperature as measured by EOS ASTER. *Remote Sensing of Environment* 99, 288–294.
- Benedini, M., Tsakiris, G., 2013. Water Quality Modelling for Rivers and Streams. Springer, New Delhi, India.

- Bennis, S., 2007. *Hydraulique et hydrologie*. 2e édition. PUQ, Québec.
- Berman, T., Bronk, D.A., 2003. Dissolved organic nitrogen: a dynamic participant in aquatic ecosystems. *Aquatic Microbial Ecology* 31, 279–305.
- Biache, C., Mansuy-Huault, L., Faure, P., 2014. Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications. *Journal of Hazardous Materials* 267, 31–39.
- Billen, G., Garnier, J., 1999. Nitrogen transfers through the Seine drainage network: a budget based on the application of the Riverstrahler' model. *Hydrobiologia* 410, 139–150.
- Billen, G., Garnier, J., Hanset, P., 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289, 119–137.
- Blanchon, D., 2013. *Atlas mondial de l'eau: Défendre et partager notre bien commun*. Editions Autrement, Paris, France.
- Bonnard, M., Devin, S., Leyval, C., Morel, J.L., Vasseur, P., 2010. The influence of thermal desorption on genotoxicity of multipolluted soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73, 955-960.
- Brignon, J. M., 2006. HAP. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. INERIS.
- Bronk, D.A., See, J.H., Bradley, P., Killberg, L., 2007. DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. *Biogeosciences* 4, 283–296.
- Brown, L.C., Barnwell, T.O., 1987. The enhanced stream water quality models QUAL2E and QUAL2E-UNCAS: documentation and user manual. US Environmental Protection Agency. Office of Research and Development. Environmental Research Laboratory.
- Burt, T.P., Howden, N.J.K., Worrall, F., Whelan, M.J., Bierzoza, M., 2011. Nitrate in United Kingdom Rivers: Policy and Its Outcomes Since 1970. *Environ. Sci. Technol.* 45, 175–181.
- Cammack, W.L., Kalff, J., Prairie, Y.T., Smith, E.M., 2004. Fluorescent dissolved organic matter in lakes: relationships with heterotrophic metabolism. *Limnology and Oceanography* 49, 2034–2045.
- Cao, Y., Griffith, J.F., Weisberg, S.B., 2009. Evaluation of optical brightener photodecay characteristics for detection of human fecal contamination. *Water research* 43, 2273–2279.
- Chapman, D.V., 1996. *Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring*. Londres, Angleterre.

- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346.
- Cosandey, C., Robinson, M., 2012. *Hydrologie continentale*. Armand Colin, Paris, France.
- Delpla, I., Jung, A.-V., Baures, E., Clement, M., Thomas, O., 2009. Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production. *Environment International* 35, 1225–1233.
- Dupuich, F., 2012. *Regards croisés sur la responsabilité sociale de l'entreprise (RSE)*. Editions L'Harmattan, Paris, France.
- EcoInfo, G., 2013. *Impacts écologiques des technologies de l'information et de la communication*. EDP Sciences, Paris, France.
- Edzwald, J.K., Benschoten, J.E.V., 1990. Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter, in: Hahn, P.D.H.H., Klute, D.R. (Eds.), *Chemical Water and Wastewater Treatment*. Springer Berlin, pp. 341–359.
- Elkins, K.M., Nelson, D.J., 2001. Fluorescence and FT-IR spectroscopic studies of Suwannee river fulvic acid complexation with aluminum, terbium and calcium. *Journal of Inorganic Biochemistry* 87, 81–96.
- Elliott, S., Lead, J.R., Baker, A., 2006. Characterisation of the fluorescence from freshwater, planktonic bacteria. *Water research* 40, 2075–2083.
- Evans, C.D., Monteith, D.T., Cooper, D.M., 2005. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: observations, possible causes and environmental impacts. *Environ. Pollut.* 137, 55–71.
- Fang, X., Zhang, J., Chen, Y., Xu, X., 2008. QUAL2K model used in the water quality assessment of Qiantang River, China. *Water Environment Research* 80, 2125–2133.
- Ferrant, S., Oehler, F., Durand, P., Ruiz, L., Salmon-Monviola, J., Justes, E., Dugast, P., Probst, A., Probst, J.-L., Sanchez-Perez, J.-M., 2011. Understanding nitrogen transfer dynamics in a small agricultural catchment: Comparison of a distributed (TNT2) and a semi distributed (SWAT) modeling approaches. *Journal of Hydrology* 406, 1–15.
- Ferrari, G.M., Dowell, M.D., Grossi, S., Targa, C., 1996. Relationship between the optical properties of chromophoric dissolved organic matter and total concentration of dissolved organic carbon in the southern Baltic Sea region. *Marine Chemistry* 55, 299–316.
- Ferree, M.A., Shannon, R.D., 2001. Evaluation of a second derivative UV/visible spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples. *Water Res.* 35, 327–332.

- Freeman, C., Ostle, N., Kang, H., 2001. An enzymic “latch” on a global carbon store. *Nature* 409, 149–149.
- Gamier, J., Billen, G., Coste, M., 1995. Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: Observations and modeling. *Limnol. Oceanogr* 40, 750–765.
- Garnier J., Billen G., 2002. The Riverstrahler modelling approach applied to a tropical case study (The Red –Hong- River, Vietnam): nutrient transfer and impact on the Coastal. *SCOPE, Coll. Mar. Res. W.*, 12: 51-65.
- Garnier, J., Billen, G., Hannon, E., Fonbonne, S., Videnina, Y., Soulie, M., 2002. Modelling the transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube River. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 54, 285–308.
- Golomb, D., Ryan, D., Underhill, J., Wade, T., Zembar, S., 1997. Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay—II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 31, 1361–1368.
- Grizzetti, B., Bouraoui, F., Granlund, K., Rekolainen, S., Bidoglio, G., 2003. Modelling diffuse emission and retention of nutrients in the Vantaanjoki watershed (Finland) using the SWAT model. *Ecological Modelling* 169, 25–38.
- Grosclaude, G., 1999. *L'eau: Usages et polluants*. Editions Quae, Paris, France.
- Guo, X., Xi, B., Yu, H., Ma, W., He, X., 2011. The structure and origin of dissolved organic matter studied by UV-vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy in lake in arid and semi-arid region. *Water Sci. Technol.* 63, 1010–1017.
- Harguinteguy, C.A., Cirelli, A.F., Pignata, M.L., 2014. Heavy metal accumulation in leaves of aquatic plant *Stuckenia filiformis* and its relationship with sediment and water in the Suquíá river (Argentina). *Microchemical Journal* 114, 111–118.
- Hartel, P., Rodgers, K., Moody, G., Hemmings, S., Fisher, J., McDonald, J., 2008. Combining targeted sampling and fluorometry to identify human fecal contamination in a freshwater creek. *Journal of Water and Health* 6, 105–116.
- Hartel, P.G., Hagedorn, C., McDonald, J.L., Fisher, J.A., Saluta, M.A., Dickerson, J.W., Jr, Gentit, L.C., Smith, S.L., Mantripragada, N.S., Ritter, K.J., Belcher, C.N., 2007. Exposing water samples to ultraviolet light improves fluorometry for detecting human fecal contamination. *Water Res.* 41, 3629–3642.
- Hayes, A.W., 2007. *Principles and Methods of Toxicology*, Fifth Edition. CRC Press, New York, USA.
- Hejzlar, J., Dubrovský, M., Buchtele, J., Růžička, M., 2003. The apparent and potential effects

- of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malše River, South Bohemia). *Science of The Total Environment* 310, 143–152.
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., Hambly, A., Stuetz, R.M., Khan, S.J., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research* 43, 863–881.
- Hingray, B., Picouet, C., Musy, A., 2009. *Hydrologie 2 - Une science pour l'ingénieur*. PPUR presses polytechniques, Lausanne, Suisse.
- Hoekstra, A.Y., Mekonnen, M.M., 2012. The water footprint of humanity. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109, 3232–3237.
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Research and Applications* 23, 631–649.
- Inman, E.L., Winefordner, J.D., 1982. Constant energy synchronous fluorescence for analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures. *Analytical Chemistry* 54, 2018–2022.
- Jarvie, H.P.R., Neal, C., Withers, P.J.A., Baker, D.B., Richards, R.P., Sharpley, A.N., 2011. Quantifying phosphorus retention and release in rivers and watersheds using extended end-member mixing analysis (E-EMMA). *J. Environ. Qual.* 40, 492–504.
- Jen, W.-C., Bell, R.G., 1982. Influence of temperature and time of incubation on the estimation of bacterial numbers in tropical surface waters. *Water Research* 16, 601–604.
- Johnson, A.W., 2002. *Invitation à la chimie organique*. De Boeck Supérieur, Bruxelles, Belgique.
- Jones, K.C., Stratford, J.A., Waterhouse, K.S., Vogt, N.B., 1989. Organic contaminants in welsh soils: Polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 23, 540-550.
- Kalle, K., 1963. Über das Verhalten und die Herkunft der in den Gewässern und in der Atmosphäre vorhandenen himmelblauen Fluoreszenz. *Deutsche Hydrographische Zeitschrift* 16, 153–166.
- Karamanis, D., Stamoulis, K., Ioannides, K., Patiris, D., 2008. Spatial and seasonal trends of natural radioactivity and heavy metals in river waters of Epirus, Macedonia and Thessalia. *Desalination* 224, 250–260.
- Kavanagh, R.J., B.K. Burnison, R.A. Frank, K.R. Solomon et G. Van Der Kraak. 2009. Detecting oil sands process-affected waters in the Alberta oil sands region using synchronous fluorescence spectroscopy. *Chemosphere* 76: 120-126.

- Kim, K.-H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C., 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60, 71–80.
- Krausz, P., Zerrouki, R.B., Granet, R., 2012. *Mini manuel de Chimie organique - 2e édition: Cours + Exos*. Dunod, Paris, France.
- Lexa-Chomard, A., Pautrot, C., 2006. *Géologie et géographie de la Lorraine*. Éd. Serpenoise, Metz, France.
- Limbrick, K.J., 2003. Baseline nitrate concentration in groundwater of the Chalk in south Dorset, UK. *Sci. Total Environ.* 314-316, 89–98.
- Loukas, A., 2010. Surface water quantity and quality assessment in Pinios River, Thessaly, Greece. *Desalination* 250, 266–273.
- Magnan, J.-P., n.d. *L'eau dans le sol*. Ed. Techniques Ingénieur, Paris, France.
- McKnight, D.M., Boyer, E.W., Westerhoff, P.K., Doran, P.T., Kulbe, T., Andersen, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography* 46, 38–48.
- Melidis, P., Akratos, C.S., Tsihrintzis, V.A., Trikilidou, E., 2007. Characterization of rain and roof drainage Water Quality in Xanthi, Greece. *Environ Monit Assess* 127, 15–27.
- Meng, F., Huang, G., Yang, X., Li, Z., Li, J., Cao, J., Wang, Z., Sun, L., 2013. Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers. *Water Research* 47, 5027–5039.
- Mrkva, M., 1983. Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters. *Water Research* 17, 231–235.
- Musy, A., Higy, C., 2004. *Hydrologie: Une science de la nature*. PPUR presses polytechniques, Lausanne, Suisse.
- Myneni, S.C.B., Brown, J.T., Martinez, G.A., Meyer-Ilse, W., 1999. Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils. *Science* 286, 1335–1337.
- Naseem, S., Hamza, S., Bashir, E., 2010. Groundwater geochemistry of Winder agricultural farms, Balochistan, Pakistan and assessment of irrigation water quality. *European Water* 31, 21–32.
- Ohno, T., Amirbahman, A., Bro, R., 2008. Parallel factor analysis of excitation-emission matrix fluorescence spectra of water soluble soil organic matter as basis for the determination of conditional metal binding parameters. *Environ. Sci. Technol.* 42, 186–192.
- Patel-Sorrentino, N., Mounier, S., Benaim, J.Y., 2002. Excitation–emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water*

- Research 36, 2571–2581.
- Patra, D., Mishra, A., 2002. Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21, 787–798.
- Pons, M.-N., Bonté, S.L., Potier, O., 2004. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation. *Journal of Biotechnology* 113, 211–230.
- Pons, M.N., Potier, O., Pontvianne, S., Laurent, N., France, X., Battaglia, P., 2011. Spectrophotometric characterization of human impacted surface waters in the Moselle watershed. *Water Sci. Technol.* 64, 602–609.
- Quevauviller, P.P., Thomas, O., Beken, A.V.D., 2007. *Wastewater Quality Monitoring and Treatment*. John Wiley & Sons, Chichester, Angleterre.
- Rafferty, J.P., 2011. *Rivers and Streams*. The Rosen Publishing Group, New York, USA.
- Rasmussen, E., Driscoll, A., Wu, T., Copp, R., n.d. Nested Hydrodynamic Modeling Using the MIKE 3 Model, in: *Estuarine and Coastal Modeling (2003)*. American Society of Civil Engineers, pp. 949–968.
- Reichert, P., 2001. *River water quality model No. 1*. IWA Publishing, London, UK.
- Reynolds, D.M., 2003. Rapid and direct determination of tryptophan in water using synchronous fluorescence spectroscopy. *Water Research* 37, 3055–3060.
- Reynolds, D.M., Ahmad, S.R., 1995. The effect of metal ions on the fluorescence of sewage wastewater. *Water Research* 29, 2214–2216.
- Rodier J. 2009. *L'analyse de l'eau – eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 9ème édition, Paris, France.
- Seaton, P.J., Kieber, R.J., Willey, J.D., Avery Jr., G.B., Dixon, J.L., 2013. Seasonal and temporal characterization of dissolved organic matter in rainwater by proton nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Atmospheric Environment* 65, 52–60.
- Sharpless, C.M., McGown, L.B., 1999. Effects of Aluminum-Induced Aggregation on the Fluorescence of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3264–3270.
- Shu, W.-C., Ding, W.-H., 2005. Determination of fluorescent whitening agents in laundry detergents and surface waters by solid-phase extraction and ion-pair high-performance liquid chromatography. *J Chromatogr A* 1088, 218–223.
- Siegel, M.D., Bryan, C.R., 2014. 11.6 - Radioactivity, Geochemistry, and Health, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, Oxford, pp. 191–256.
- Sierra, J.F., Galban, J., De Marcos, S., Castillo, J.R., 2000. Direct determination of glucose in serum by fluorimetry using a labeled enzyme. *Analytica Chimica Acta* 414, 33–41.

- Sincock, A.M., Lees, M.J., 2002. Extension of the QUASAR River-Water Quality Model to Unsteady Flow Conditions. *Water and Environment Journal* 16, 12–17.
- Smart, P.L., Finlayson, B.L., Rylands, W.D., Ball, C.M., 1976. The relation of fluorescence to dissolved organic carbon in surface waters. *Water Research* 10, 805–811.
- Spencer, R.G.M., Bolton, L., Baker, A., 2007. Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations. *Water Res.* 41, 2941–2950.
- Strebel, O., Duynisveld, W.H.M., Böttcher, J., 1989. Nitrate pollution of groundwater in western Europe. *Agriculture, Ecosystems & Environment* 26, 189–214.
- Streeter, H.W. and Phelps, E.B., 1925. A study of the pollution and natural purification of the Ohio River,iii Factors concerned in the phenomena of oxidation and reaeration. *US Public Health Bulletin* 1925; 146:75.
- Tao, S., 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China. *Water Research* 32, 2205–2210.
- Tappin, A.D., Mankasingh, U., McKelvie, I.D., Worsfold, P.J., 2013. Temporal variability in nutrient concentrations and loads in the River Tamar and its catchment (SW England) between 1974 and 2004. *Environ Monit Assess* 185, 4791–4818.
- Trubetskoj, O.A., Trubetskaya, O.E., Markova, L.F., Muranova, T.A., 1994. Comparison of amino-acid compositions and E4/E6 ratios of soil and water humic substances fractions obtained by polyacrylamide gel electrophoresis. *Environment International* 20, 387–390.
- Tsakiris, G., Spiliotis, M., Paritsis, S., Alexakis, D., 2009. Assessing the water potential of karstic saline springs by applying a fuzzy approach: the case of Almyros (Heraklion, Crete). *Desalination* 237, 54–64.
- United Nations Commission for Sustainable Development. 1997. *Comprehensive Assessment of the Fresh Water Resources of the World*. Geneva, Switzerland: World Meteorological Organization.
- Valeur, B., 2004. *Invitation à la fluorescence moléculaire*. De Boeck Supérieur, Paris, France.
- Varol, M., Şen, B., 2012. Assessment of nutrient and heavy metal contamination in surface water and sediments of the upper Tigris River, Turkey. *CATENA* 92, 1–10.
- Vodacek, A., Philpot, W.D., 1987. Environmental effects on laser-induced fluorescence spectra of natural waters. *Remote sensing of environment* 21, 83–95.
- Warren, I.R., Bach, H.K., 1992. MIKE 21: a modelling system for estuaries, coastal waters and seas. *Environmental Software* 7, 229–240.

- Westerhoff, P., Chen, W., Esparza, M., 2001. Fluorescence analysis of a standard fulvic acid and tertiary treated wastewater. *Journal of environmental quality* 30, 2037–2046.
- Wetzel, R.G., 2001. *Limnology: Lake and River Ecosystems*. Academic Press, California, USA.
- Whitehead, P.G., Williams, R.J., Lewis, D.R., 1997. Quality simulation along river systems (QUASAR): model theory and development. *Science of the total environment* 194, 447–456.
- WHO -Geneva, CH, World Health Organization, 2003. *Emerging issues in water and infectious disease*. World Health Organization (WHO), Geneva, Switzerland.
- Worrall, F., Burt, T., Shedden, R., 2003. Long term records of riverine dissolved organic matter. *Biogeochemistry* 64, 165–178.
- Worrall, F., Burt, T.P., 2008. The effect of severe drought on the dissolved organic carbon (DOC) concentration and flux from British rivers. *Journal of Hydrology* 361, 262–274.
- Worsfold, P.J., Monbet, P., Tappin, A.D., Fitzsimons, M.F., Stiles, D.A., McKelvie, I.D., 2008. Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: a review. *Analytica Chimica Acta* 624, 37–58.
- Wu, F., Cai, Y., Evans, D., Dillon, P., 2004. Complexation between Hg (II) and dissolved organic matter in stream waters: an application of fluorescence spectroscopy. *Biogeochemistry* 71, 339–351.
- Yamashita, Y., Tanoue, E., 2003. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Marine Chemistry* 82, 255–271.

CHAPITRE II. Méthodologie et technique analytiques

Ce chapitre décrit en détail les cours d'eau étudiés ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

II.1. Les zones d'étude

L'Agence de l'Eau Rhin-Meuse dispose des stations de mesure de la qualité de l'eau des rivières dans ce bassin versant (**Tableau II.1**). A titre de l'exemple, sur le Madon (un des principaux affluents de la Moselle), l'Agence dispose de quatre stations de surveillance de la qualité le long du Madon : Maroncourt, Mattaincourt, Ambacourt et Xeulilly. Une cinquième (Mesnil-sur-Madon) a été fermée en 2006. Cependant ce nombre restreint de stations ne permet pas d'avoir une bonne idée de l'évolution de la qualité de la rivière entre sa source et sa confluence avec la Moselle, notamment à des fins de modélisation du comportement du bassin versant en fonction des activités humaines. De ce fait là, nous avons décidé d'augmenter les points de prélèvement entre la source et la confluence de chaque rivière étudiée. Les campagnes de prélèvement sont effectuées à partir de ponts pour avoir des échantillons représentatifs.

Les données démographiques proviennent de l'INSEE (www.insee.fr) et du site Cassini de l'Ecole des Hautes Etudes en Sciences Sociales (<http://cassini.ehess.fr>). Les informations cadastrales ont été collectées sur le site du service de consultation du plan cadastral (www.cadastre.gouv.fr) et sur le site de l'Institut Géographique National (www.ign.fr). Les données historiques sur la qualité du Madon proviennent du système d'information sur l'eau Rhin-Meuse (<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/>). Celles sur le débit sont extraites de la base HYDRO (<http://www.hydro.eaufrance.fr>). Un Système d'Information Géographique (Quantum GIS-(1.8.0 Version)) a été utilisé dans notre étude afin de dessiner les cartes du bassin versant de la Moselle. Il est un logiciel gratuit permet l'acquisition, le stockage, la mise à jour, la manipulation et le traitement des données géographiques.

Tableau II.1 : Les stations de mesure de la qualité de l'eau proposés par AERM, ainsi les stations HYDRO (pour les cours d'eau étudiés).

Meurthe		Madon		Fensch		Vologne	
Station AERM	Station HYDRO	Station AERM	Station HYDRO	Station AERM	Station HYDRO	Station AERM	Station HYDRO
Fraize	Fraize	Maroncourt	Begnécourt	Fontoy	Fontoy	Jarménil	Cheniménil
Gratin	Saint-Dié						
Voivre	Raon-l'Étape	Mattaincourt	Mirecourt	Knutange			
Thiaville	Baccarat						
Azerailles	Lunéville						
Saint-Clement	Damelevières	Ambacourt	Mirecourt	Seremange			
Rehainviller	Laneuveville-devant-Nancy						
Damelevieres	Malzéville						
Art-Sur-Meurthe		Xeuilley	Pulligny	Florange			
Tomblaine							
Bouxieres							

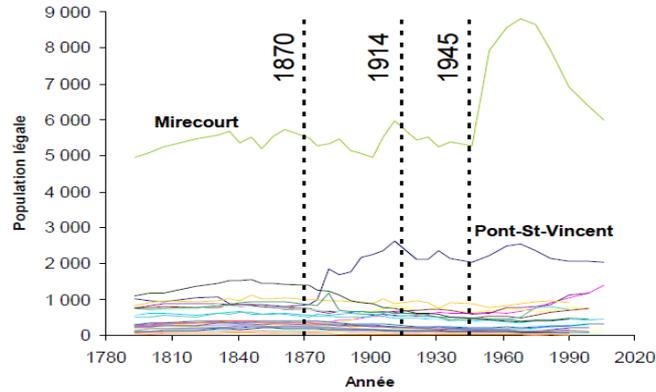
I.V.4. Les affluents étudiés dans le bassin versant de la Moselle

I.V.4.1. Le Madon

Le bassin versant du **Madon** couvre une zone de 50 km par 20 km (1032 km²) située au sud de Nancy sur les départements des Vosges et de la Meurthe-et-Moselle. Le Madon prend sa source au pied du Ménamont, près du Void d'Escles (du latin *vadum* = gué), parcourt 98 km au travers des plateaux du Xaintois et se jette dans la Moselle à Pont-Saint-Vincent au sud-ouest de Nancy. Le débit moyen interannuel à Pulligny (à 90% du bassin versant) est de 10.6 m³ par seconde. La carte de synthèse lithologique montre qu'il y a une très forte dichotomie entre la partie supérieure du bassin versant inscrite dans les formations marno-calcaires du Trias qui rendent les sols globalement imperméables et propices à des réponses hydrologiques brutales ; et sa partie médiane et avale (à partir de Mirecourt) où au contact des entablements calcaires Liasiques du plateau Lorrain, les possibilités d'infiltration sont plus importantes. La répartition de l'occupation des terres est la suivante : territoires artificialisés = 5.8 %, territoires agricoles = 50.4 %, forêts et milieux semi-naturels = 43 %, le reste étant occupé par les zones humides et des surfaces en eau (<0.8 %). Le bassin versant du Madon est donc très agricole. Les cultures principales sont le colza, le blé, l'orge et le maïs (ensilage pour le bétail). Il reste peu de traces des activités industrielles anciennes le long du Madon. Celles-ci peuvent se retrouver dans certains noms de voies : chemin des Tanneries à Pulligny, rue de la Féculerie au Void d'Escles par exemple. Autrefois de nombreux moulins utilisaient l'eau de la rivière. Ces ouvrages ont quasiment tous disparu ou ont été transformés. On voit cependant encore les modifications de tracé engendrées par cette activité. Un seul moulin est encore en activité, celui de Heucheloup. La **Figure I.32a** donne l'évolution, depuis la Révolution, de la population des 28 communes traversées par le Madon. L'agglomération la plus peuplée est Mirecourt, qui a vu sa population augmenter fortement après la seconde guerre mondiale, puis diminuer tout aussi fortement après 1968, en liaison avec l'activité de la base aérienne de l'OTAN qui s'y trouvait. La

population de Pont-Saint-Vincent, dans le bassin d'attraction de Nancy, a connu une forte augmentation au lendemain de la guerre de 1870 avec l'activité sidérurgique accrue du fait de l'annexion du nord de la Lorraine par l'Allemagne. On constate une forte augmentation ces dernières années à Bainville-sur-Madon et à Pulligny, communes assez proches de Nancy. Globalement la population vivant directement autour du Madon est stable (Figure II.1b).

a



b

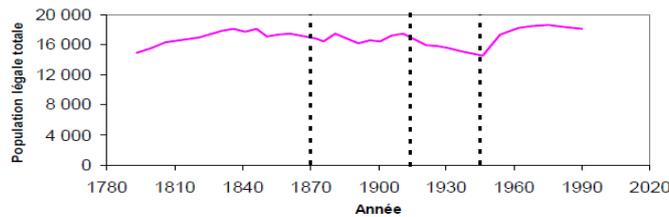


Figure II.1 : Evolution de la population dans les communes traversées par le Madon.

Les campagnes de prélèvement sont effectuées le long du Madon à partir de ponts pour avoir des échantillons représentatifs. Trente stations sont utilisées entre la source et la confluence avec la Moselle (Pont-Saint-Vincent) (Tableau II.2). D'autre part dans le cadre d'un projet de recherche participative avec des écoliers (2^{ème} cycle) à Lerrain et Mattaincourt des prélèvements ont été exécutés en 5-plicat chaque semaine pendant l'année scolaire (Figure II.2).

Tableau II.2 : Localisation des les points de prélèvement le long de la rivière Madon.

Station name	Station #	Latitude	Longitude	Aval	Amont
Pont-Saint-Vincent	1	48°36' 0.9''	6°6'23.5''		
Xeuilley	2	48°34' 32.4''	6°6'29.1''		
Pierreville	3	48°32' 58.5''	6°7'33.6''		
Pulligny	4	48°32' 22.1''	6°8'21.1''		
Ceintrey	5	48°31' 26.3''	6°9'34.7''		
Lemainville	6	48°30' 13.9''	6°11'34.7''		

Ville-sur-Madon	8	48°28' 40.0''	6°10'6.1''		
Haroué	9	48°27' 57.2''	6°10'42.1''		
Vaudigny	10	48°26' 39.6''	6°11'36.3''		
Xirocourt	11	48°25' 48.5''	6°10'34.9''		
Bralleville	12	48°24' 25.9''	6°11'0.4''		
Battexey	13	48°23' 24.0''	6°10'7.6''		
Pont sur Madon	14	48°22' 13.8''	6°9'12.9''		

Bettoncourt	15	48°21' 1.0''	6°9'35.8''		
Ambacourt	16	48°20' 47.9''	6°8'33.1''		
Mazirot	17	48°19' 29.7''	6°8'42.6''		
Mirecourt	19	48°18' 2.2''	6°8'13.3''		
Mattaincourt	20	48°16' 48.3''	6°8'6.0''		
Maroncourt	21	48°14' 56.5''	6°9'15.9''		
Hagécourt	22	48°14' 7.1''	6°9'9.9''		

Begnécourt	23	48°12' 50.1''	6°8'59.3''		
Pont les Bonfays	26	48°10' 12.5''	6°7'60.0''		
Pont de Faret	27	48°9' 27.7''	6°8'18.5''		
Lerrain-aval	28a	48°8' 40.3''	6°8'50.8''		

Lerrain- amont	28b	48°8' 40.3''	6°9'2.5''		
Escles-aval	29	48°7' 58.5''	6°10'39.5		
Escles- amont	29	48°7' 52.7''	6°10'55.9''		
Void d'Escles	30	48°7' 22.4''	6°11'32.7''		

Forêt	31	48°6'9.4"	6°11'55"		
Source		48°6'8"	6°12'6.1"		

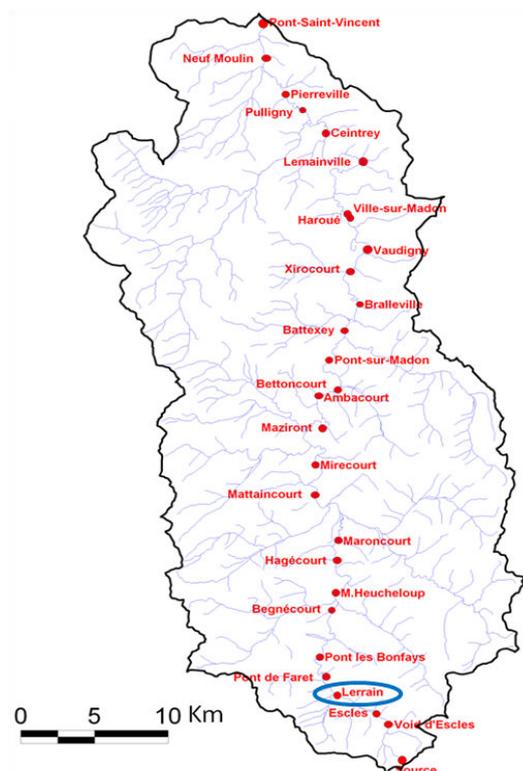


Figure II.2 : Les points de prélèvements le long du Madon et la position du projet de recherche participative.

I.V.4.3. La Meurthe

La **Meurthe** est un affluent principal de la Moselle. Elle prend sa source dans les Hautes-Vosges, traverse un bassin versant de 3000 km² et se jette au bout de 160 kilomètres dans la rivière Moselle au niveau de Frouard. Les stations météorologiques de plaine (Lunéville, Roville) donnent une température moyenne annuelle de l'ordre de 9°C et une pluviométrie moyenne annuelle de 900 à 950 mm, assez bien répartie toute l'année. Du fait de sa situation géographique à proximité du massif vosgien, l'amont du bassin versant de la Meurthe (Bertrichamps, Lachapelle, Thiaville-sur-Meurthe et Vosges) présente des conditions thermiques plus rigoureuses et des précipitations plus importantes. La Meurthe draine le plateau lorrain taillé dans le grès du Trias, les marno-calcaires du Muschelkalk inférieur aux calcaires du Muschelkalk moyen et supérieur. Le fond du bassin est tapissé d'alluvions récentes accumulées au cours du Würm et de l'Holocène et formées de sables, graviers et galets siliceux recouverts en surface de limons sableux ou argileux. Les sols peu évolués sont souvent hydromorphes en profondeur. Les versants sont recouverts d'alluvions anciennes composées de graviers, galets et blocs. Les sols sont bruns acides et à hydromorphie temporaire (Lexa-Chomard, 2006). La Meurthe est une rivière abondante. Son débit a été observé sur une période de 52 ans (1960-2010) à Malzéville, dans la banlieue de Nancy. Le débit moyen interannuel y est de 39,6 m³ par seconde. La Meurthe présente des fluctuations saisonnières de débit assez marquées, avec des hautes eaux en hiver et au printemps portant le débit mensuel moyen à un niveau situé vers 50 – 60 m³/s et des basses eaux d'été, de juillet à septembre, avec une baisse du débit moyen mensuel jusqu'à 17 m³/s au mois d'août. Il y a un soutien d'étiage et une compensation, à partir du lac de Pierre-Percée, nécessités par le fonctionnement de la centrale de Cattenom en aval de Metz.

La **Figure II.3** donne l'évolution de la population dans l'agglomération nancéienne. De 1801 à 1831 la population nancéienne a peu évolué. Cette période était particulièrement troublée : Révolution française, guerres. De 1831 à 1872 le nombre des Nancéiens a augmenté considérablement.

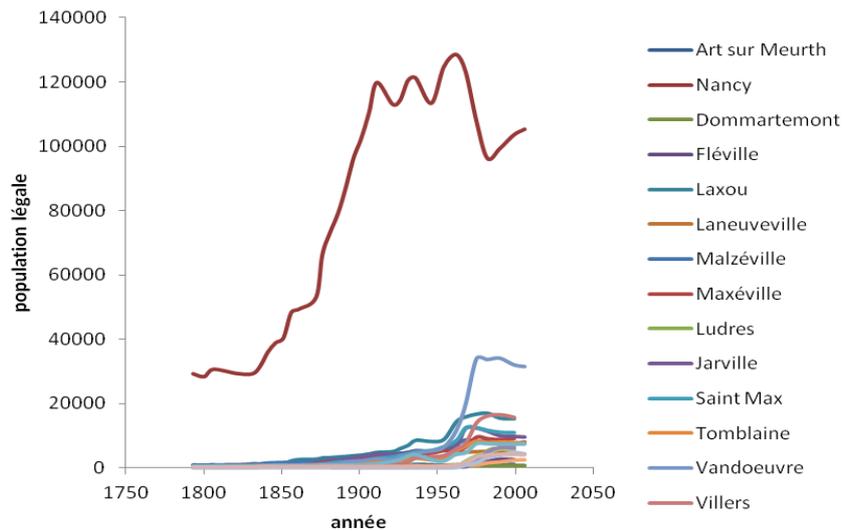


Figure II.3 : Évolution de la population pour l'agglomération nancéienne.

De 1872 à 1906 la population de Nancy augmente comme cela ne s'est sans doute jamais produit ailleurs en France. Nancy devient le refuge des Lorrains et Alsaciens après la guerre de 1870. Après 1962, la population de la commune décline rapidement, mais c'est plus un phénomène d'étalement urbain, qu'un véritable déclin.

L'eau potable de Grand Nancy est produite maintenant à partir de l'eau de la Moselle (prélevée à Messein). Les eaux usées traitées (station d'épuration de Maxéville) sont déversées dans la Meurthe (Figure II.4) à la hauteur de la commune de Maxéville.

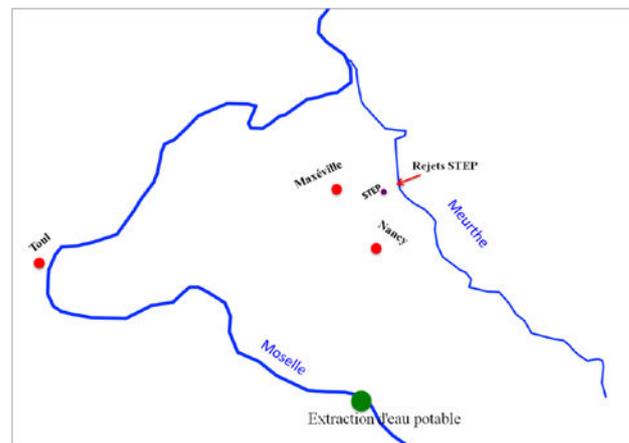


Figure II.4 : Position du point de prélèvement de l'eau de la Moselle pour la production d'eau potable du grand Nancy et la STEP de Maxéville.

Nous nous sommes intéressés à un tronçon qui s'étend sur environ 20 km entre Art-sur-Meurthe et Custines (confluence avec la Moselle). Sur ce tronçon, la morphologie de la rivière est diverse, avec à l'amont des écoulements assez rapides dans un lit mineur dont le profil peut être assez proche d'une configuration naturelle. Ensuite, on aborde un tronçon « urbain » de Jarville à

Bouxières où le lit a été creusé et recalibré (chenal) pour réduire la fréquence des débordements lors des crues. Le niveau d'eau est maintenu constant par des seuils. En période d'étiage, ce milieu lentique a un débit de l'ordre de $10 \text{ m}^3/\text{s}$ pour une largeur supérieure à 100 m, et des phénomènes de gradients des vitesses et de la sédimentation sont observés. Le dernier tronçon, entre le seuil de Bouxières et la confluence a été creusé et recalibré (gestion des crues) mais les écoulements sont libres.

En ce qui concerne la qualité chimique de l'eau, la Meurthe subit diverses altérations. Le bassin versant amont apporte notamment des rejets industriels, agricoles et urbains (bruts et traités) auxquels s'ajoutent dans la traversée de l'agglomération nancéienne (plus de 300.000 habitants) les apports de ruisseaux périurbaines, les rejets permanents de la station d'épuration (STEP) de Maxéville qui traite l'ensemble des effluents de l'agglomération et des rejets temporaires d'eaux brutes pour des déversoirs d'orage. Les campagnes de prélèvement de la Meurthe s'étendent sur 16 points de prélèvements (entre 2010 et 2013) (Tableau II.3). Des ponts et passerelles de l'agglomération sont utilisés pour obtenir des prélèvements représentatifs. En l'absence d'ouvrages de franchissement, des prélèvements sont réalisés en barque dans le bief aval.

Tableau II.3 : Les points de prélèvement sur la Meurthe. Les stations repérées par un astérisque sont celles ajoutées en 2013.

Nom de la station	Station #	Latitude (m) (Lambert II)	Longitude (m) (Lambert II)	
Rosières-aux-Salines	M-6	895470.51	2407867.32	
Saint-Nicolas-de-Port	M-5	893409.06	2410804.18	
Saint-Nicolas-de-Port	M-4	892774.55	2411272.75	
Saint-Nicolas-de-Port	M-3	891029.67	2411570.54	

<p>Art-sur-Meurthe</p>	<p>M-2</p>	<p>889514.37</p>	<p>2413101.51</p>	
<p>Art-sur-Meurthe</p>	<p>M-1</p>	<p>889155.68</p>	<p>2413266.36</p>	
<p>Art-sur-Meurthe</p>	<p>M0</p>	<p>888848.28</p>	<p>2413916.19</p>	
<p>Art-sur-Meurthe</p>	<p>M1</p>	<p>887025.87</p>	<p>2413948.19</p>	

Tomblaine	M2	884950.41	2416938.23	
Tomblaine	M3.1	884781.92	2417255.22	
Tomblaine	M3.2	884904.09	2417335.78	
Saint-Max	M4	884654.87	2418203.31	

Malzéville	M5	883180.92	2418801.62	
Malzéville	M6	882872.09	2419131.51	
Bouxières-aux-Dames	M7	882668.25	2423009.83	
Bouxières-aux-Dames	M8	881665.7	2423283.43	

Saint-Nicolas-de-Port	R3	891058.52	2411532.78	
Jarville-la-Malgrange	Fonteno	885368.9	2415272.32	
Saint-Max	Grémillon	884951.78	2417399.21	
Malzéville	DO13	882855.77	2419105.57	

Champigneulles	DO-S	882114.2	2421797.19	
Art-sur-Meurthe	R1	888959.59	2413306.28	
Art-sur-Meurthe	R2	889235.52	2413152.08	

À cause d'une source de pollution industrielle en amont de l'agglomération nancéenne, nous avons ajouté neuf points de prélèvement dans cette partie (en 2013) afin de caractériser la source de la pollution (Figure II.5).

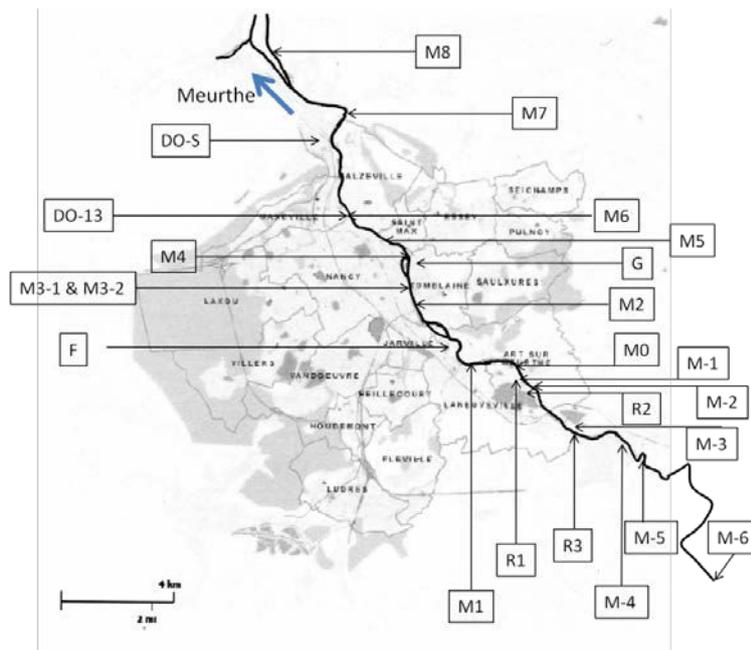


Figure II.5 : Les points de prélèvements sur la Meurthe.

I.V.4.4. La Fensch

La **Fensch** est un petit affluent de la Moselle qu'il draine un bassin versant de 82,8 km². Ce cours d'eau prend sa source à Fontoy, à 237 mètres d'altitude, et rejoint la Moselle à Illange après un parcours de 13,5 km. Sa pente moyenne est d'environ 0,5%. Le bassin versant superficiel de la Fensch est caractérisé par un taux d'imperméabilisation de l'ordre de 25%. Cela est dû à une forte urbanisation et industrialisation du val de Fensch en particulier sur la partie aval du cours d'eau entre Knutange et Florange. Sur cette dernière partie de la vallée, le tracé de la rivière a été fortement contraint par la main de l'homme, avec un lit mineur en quasi-totalité réaménagé, couvert ou canalisé pour répondre aux besoins de l'urbanisation et des implantations industrielles. Au niveau de Knutange la Fensch reçoit une partie des eaux d'exhaure provenant du réservoir Nord de l'ancienne mine de la Paix, de laquelle on exploitait du minerai de fer. L'autre partie de cette eau d'exhaure est canalisée et est utilisée par l'industrie sidérurgique avant son rejet dans la Fensch plus en aval. La forêt occupe 36% de la surface du bassin versant de la Fensch. Les surfaces dédiées à l'agriculture représentent 21 % des sols et sont également présentes à l'amont du bassin. Les terrains agricoles sont essentiellement voués à la culture céréalière. D'importantes surfaces agricoles sont aussi dédiées à la prairie ou laissées en friches dans les zones trop pentues.

En amont, la Fensch entaille les côtes mosellanes calcaires du Dogger, avec des écoulements caractéristiques des milieux karstiques et des perturbations nées de l'exploitation de la couche de minerai de fer sous-jacente faisant intervenir des phénomènes de pertes et de résurgences. La

« source » de la Fensch à Fontoy est en fait l'une de ces résurgences. En aval, on rencontre les horizons marneux et argileux du Toarcien, série imperméable qui affleure en fond de vallée et dans toute la partie inférieure du bassin versant au-delà de Knutange. A partir de la confluence de la Fensch avec le ruisseau de Marspich, cette série imperméable est recouverte par des alluvions graveleuses à limoneuses (loess, limons et alluvions de la Moselle).

Le changement de la population dans le bassin versant de la Fensch est en relation avec l'installation des activités industrielles dans le bassin. L'augmentation des activités minières et sidérurgiques dans la vallée de la Fensch n'a pas été régulière et a été particulièrement importante après l'annexion de la Lorraine et de l'Alsace par l'Allemagne. Après la deuxième guerre mondiale, la reconstruction du pays induit une augmentation de l'activité sidérurgique provoquant un essor démographique (Figure II.6). Les dix communes rattachées aux cantons de Fontoy, Algrange, Hayange et Florange totalisaient 52300 habitants au recensement de 1999. La densité de population évolue de l'amont vers l'aval. Tout d'abord inférieure à 200 hab/km² elle augmente avec la superficie du bassin versant jusqu'à être comprise entre 700 et 2000 hab/km². A l'échelle du bassin, elle est trois fois plus importante que celle du département de la Moselle (160 hab/km²) et cinq fois plus que celle de la France (environ 105 hab/km²). Une diminution de la population pour la majorité des villes dans le bassin versant a été observée pendant les dernières années, Elle est due à la diminution des activités industrielles.

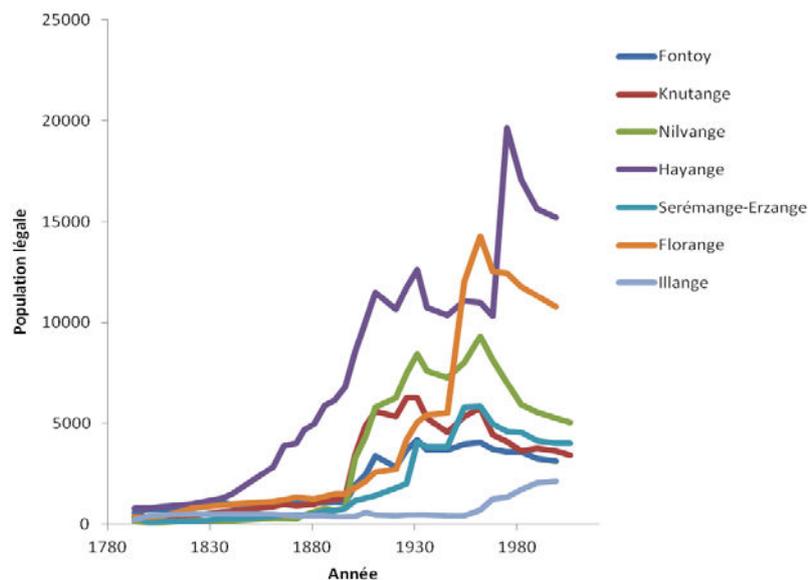
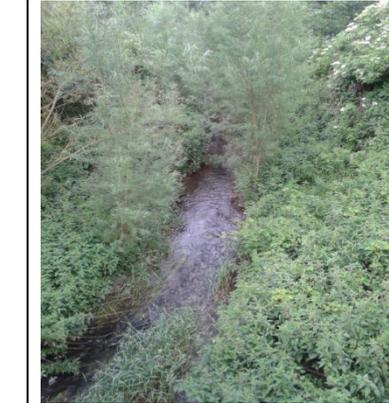


Figure II.6 : Evolution de la population dans les communes traversées par la Fensch.

17 points de prélèvement ont été choisis le long de la Fensch afin d'évaluer la qualité de l'eau de ce cours d'eau (Tableau II.4).

Tableau II.4 : Les points de prélèvement de la Fensch.

Nom de la station	Station #	Latitude (m) (Lambert II)	Longitude (m) (Lambert II)	Aval	Amont
Fontoy	F18	866079.49	2490419.15		
Fontoy	F17	866187.13	2490185.4		
Fontoy	F16	866321.22	2490004.6		

Le haut pont	F15	866696.45	248906.23		
Le haut pont	F14	867063.55	2488739.81		
Le haut pont	F13	867760.22	2489050.17		
Mine de la paix	K1-A	868425.8	2489336.83		

Mine de la paix	K1	868462.08	2489370.16		
Mine de la paix	K1-T	868554.03	2489367.86		
Knutange	K1-P	868697.41	2489341.59		
Knutange	F11	869039.82	2489133.43		

Hayange	SM1	870915.63	2487936.73		
Hayange	SM2	870956.15	2487917.45		
Hayange	EA	871226.12	2487767.03		
Sérémange	F8	873094.42	2486934.73		

Florange	F6	875076.66	2487791.95		
Florange	F5	875182.81	2487816.88		
Florange	F4	875294.49	2487865.6		
Florange	F3	875588.15	2487970.13		

Maison neuve	F2	876243.55	2488378.26		
Illange	F1	878641.95	2488415.15		



Figure II.7 : Les points de prélèvements le long de la Fensch.

II.II. Prélèvements

Les campagnes de prélèvement sont effectuées le long des cours d'eau à partir de ponts (en se plaçant au milieu) pour avoir des échantillons représentatifs. Le prélèvement des eaux a été réalisé en surface (0 à 10 cm) à l'aide d'un bailer (Figure II.8). Il s'agit d'un tube de plastique

d'une contenance d'un litre environ. Une de ses extrémités est ouverte pour permettre son remplissage alors que l'autre est munie d'une bille, faisant office clapet, pour le vider. Le bailer est équipé d'une corde permettant de le récupérer après l'avoir lancé depuis la rive ou un pont. Quelques prélèvements ont été réalisés à l'aide d'une canne de prélèvement, à partir du bord, en tête de bassin, lorsque l'emploi du bailer n'est pas possible. Tous les échantillons ont été conservés dans des bouteilles en polyéthylène propres à l'obscurité et rapidement transportés au laboratoire où ils ont été conservés à 4 °C à l'obscurité jusqu'à l'analyse. Sur ces échantillons, des analyses physico-chimiques (pH, conductivité, turbidité) et chimiques (carbone organique dissous, azote ammoniacal, ions majeurs, spectroscopie UV-visible, spectroscopie de fluorescence synchrone) sont réalisées.



Figure II.8 : bailer lancé pour prélever un échantillon.

II.II.1. Paramètres physico-chimiques

II.II.1.1. Mesure du pH

Les mesures de pH des échantillons prélevés sont réalisées à l'aide d'un pH-mètre PHM210. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH 4, 7 et 10 de Radiometer Analytical). La précision de lecture du pH est de l'ordre de $\pm 0,01$ unités dans les conditions des essais.

II.II.1.2. Mesure de la conductivité

Les mesures de la conductivité des échantillons prélevés sont réalisées à l'aide d'un conductimètre CDM210 (Radiometer, Meter Lab). L'étalonnage de la cellule est effectué à l'aide des solutions étalons fournies par Radiometer Analytical.

II.II.1.3. Mesure de la turbidité

La mesure de la turbidité se fait par voie optique et consiste en une mesure de la réduction de l'intensité lumineuse d'un rayon traversant un liquide contenant des MES. L'unité de la

turbidité est l'unité néphélobométrique (NTU = Nephelometric Turbidity Unit). L'appareil mesurant ce paramètre est un spectrophotomètre HACH DR/2400 (Figure II.9).



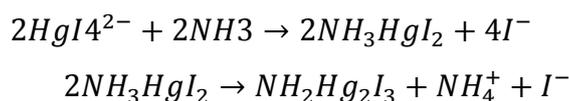
Figure II.9 : Spectrophotomètre HACH DR/2400.

La lecture de l'absorbance s'effectue à une longueur d'onde de 450 nm et de l'eau déminéralisée est utilisée pour faire le blanc. Quatre mesures sont réalisées pour avoir une bonne représentativité. L'équation de la courbe d'étalonnage permettant d'obtenir la valeur de la turbidité est : Turbidité (NTU) = 196.7 × Absorbance.

II.II.2. Paramètres chimiques

II.II.2.1. Dosage des ions ammonium

Le dosage des ions ammonium se fait par la méthode de Nessler, à l'aide du spectrophotomètre HACH DR/2400 (Figure II.9), pour les gammes de 0 à 2.5 mg N-NH₄⁺/L. Le réactif est décomposé avec formation de composé jaune: l'iodure de dimercuri-ammonium comme le montre les équations suivantes :



Le réactif de Nessler est un produit toxique contenant du mercure. Il est donc nécessaire de l'utiliser avec précaution. L'appareil permet d'obtenir la teneur en azote ammoniacal (en mg (N-NH₄⁺)/l). Les échantillons sont filtrés avec un simple filtre en papier. Dans des tubes en verre, il faut introduire 10 ml d'échantillon à analyser (eau déminéralisée pour le « zéro » du spectrophotomètre). Puis sont ajoutés :

- 2 gouttes de stabilisant minéral,
- 2 gouttes de dispersant PVA,
- 400 µl du réactif de Nessler en utilisant une micropipette.

Les tubes sont ensuite fermés et homogénéisés. La mesure de l'azote ammoniacal se fait à une longueur d'onde de 425 nm en mode signal unique. Il est nécessaire de procéder à quatre

lectures de l'absorbance en effectuant des quarts de rotations du tube entre chaque mesure pour avoir une meilleure précision. La moyenne de l'absorbance de chacun des échantillons est ensuite calculée. La concentration en azote ammoniacal est finalement obtenue à l'aide d'une courbe d'étalonnage, selon l'équation suivante :

$$[\text{N-NH}_4^+] \text{ (mg/l)} = 3,6517 \times \text{Absorbance}$$

Si la teneur en azote ammoniacal est trop importante pour être dans la gamme d'étalonnage, une dilution est alors nécessaire. La mesure de ce paramètre doit se faire assez rapidement après les prélèvements car les bactéries présentes dans les échantillons ont la capacité de dégrader la pollution organique.

Certains échantillons de la Meurthe ont une conductivité très élevée, ce que gêne la méthode de Nessler et une autre méthode a dû être utilisée. Elle s'agit de la méthode de salicylate. Cette méthode est utilisée pour doser le teneur en ammonium dans l'eau de mer (avec une gamme de 0 à 0,5 mg N/L). Remplir une cuvette avec 10 ml d'eau désionisée (le blanc) et une seconde cuvette avec 10 ml d'échantillon. Ajouter le contenu d'une gélule de réactif salicylate à chaque cuvette. Après trois minutes, ajouter le contenu d'une gélule de cyanurate alcalin à chaque cuvette. En présence d'azote ammoniacal, une coloration verte se développe. Le dosage est fait au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 655 après 15 minutes.

II.II.2.2. Mesure du Carbone Organique Total (COT) et l'azote Total

Le carbone organique total a été analysé avec un TOC-VCSH (Shimadzu) avec une fourchette de mesure comprise entre 4 µg/L et 25000 mg/L de carbone. Selon le domaine de mesure, une courbe d'étalonnage différente était utilisée. Le principe de fonctionnement est basé sur deux étapes essentielles. 1) l'oxydation par la décomposition totale en gaz carbonique de tous les composés organiques solubles y compris les composés macromoléculaires. Par une combustion totale à une température de plus de 680 °C en présence d'un catalyseur en nickel/chrome. Ceci permet de transformer toute la matière organique en gaz carbonique. 2) À l'étape suivante, l'analyseur de gaz mesure par une cellule infrarouge le gaz carbonique formé et le transmet sous forme de valeur de COT sur la base de l'étalonnage incorporé. L'erreur de mesure est d'environ 1,5%. On fixe un maximum de répétitions à l'appareil et, en fonction de l'écart entre les mesures, le logiciel décide d'arrêter à deux, trois ou quatre mesures. Les courbes d'étalonnage ont été faites pour les gammes de 0 à 10 et 0 à 100 mg/L. L'étalonnage est effectué à partir d'une solution d'hydrogénéphthalate de potassium (KHP). L'appareil utilisé a la particularité de faire les dilutions pour les différentes gammes inférieures d'étalonnage sur la base d'une solution concentrée. Le facteur de dilution a varié pour nos mesures de 2 à 50. Les

volumes injectés à chaque prise sont optionnels et peuvent être de 10 à 150 μL ou de 10 à 2000 μL . L'appareil est muni d'un passeur automatique.

Les analyses d'azote total ont été conduites avec le module à azote total TNM-1 couplé au TOC-VCSH précédemment évoqué. L'analyse repose sur l'oxydation catalytique à 680°C des composés azotés sous forme de NO_x ($x = 1$ ou 2) suivi de leur détection par chimiluminescence. La limite de détection est de l'ordre 15 $\mu\text{g/L}$. Cet appareil permet de quantifier les formes organiques et minérales. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec une solution d'acétanilide. Les échantillons sont dosés trois fois puis une moyenne arithmétique est réalisée.

II.II.2.3. Analyses par chromatographie ionique

L'analyse par chromatographie ionique a été réalisée à l'aide d'un appareil DIONEX® (Figure II.10) en utilisant le logiciel de « AI-450 Version 3.31 ». La chromatographie ionique (CI) est une technique de séparation des différents anions et cations contenus dans un échantillon. Une résine est chargée soit positivement pour séparer les anions (chargés négativement), soit négativement pour séparer les cations (chargés positivement). Les ions sont ensuite entraînés par une phase mobile (éluant) circulant sur la résine. En fonction des interactions électrostatiques, la séparation se fera plus ou moins aisément. La détection s'effectue par conductimètre à la sortie de la colonne et les données sont récupérées sous format Excel. Les anions et les cations mesurés sont (nitrate, phosphate, sulfate, chlorure, ammonium, magnésium, potassium, calcium et sodium). Les échantillons sont filtrés à 0.45 μm avant l'injection.



Figure II.10 : chromatographie ionique (Dionex).

II.II.3. Méthodes optiques

II.II.3.1. Analyses au spectrophotomètre UV-visible

Le spectrophotomètre SECOMAM (modèle Anthélie Junior, Secomam, Domont France) (Figure II.11) permettant d'obtenir des spectres dans l'Ultra-Violet et le visible (200-800 nm) est utilisé avec le logiciel LabPowerJ. Le zéro se fait avec de l'eau déminéralisée et la cuve utilisée est en quartz avec une longueur de chemin optique de 1 cm. Ensuite, chaque échantillon préalablement filtré peut être introduit dans l'appareil. Les données sont exportées et enregistrées sous le format Excel.



Figure II.11 : Spectrophotomètre SECOMAM.

II.II.3.2. La spectroscopie de fluorescence

Le mode synchrone de l'appareil HITACHI F-2500 (Figure II.12) a été utilisé pour nos travaux et la différence entre les longueurs d'onde d'excitation et d'émission est fixée à 50 nm. Ce spectrofluorimètre effectue un balayage pour une longueur d'onde d'excitation allant de 230 nm à 600 nm. La vitesse de balayage est de 300 nm/min et les largeurs de fente sont de 2,5 nm pour l'excitation et l'émission. Le voltage du photomultiplicateur est réglé à 700 Volts. Pour vérifier la stabilité de l'appareil, le spectre de l'eau déminéralisée est effectué. Ensuite chaque échantillon filtré est introduit dans la cuve et la mesure peut être lancée. La cuve peut être en quartz ou PMMA. Les données sont alors récupérées sous format Excel grâce au logiciel d'application FL solution.



Figure II.12 : Spectrofluorimètre HITACHI-2500.

Les matrices excitation-émission ont été obtenues par des séries de 69 scans. L'intensité de fluorescence est mesurée pour des longueurs d'ondes d'excitation variant de 220 à 560 nm (pas de 5 nm) et des longueurs d'ondes d'émission variant de 250 à 600 nm (pas de 1 nm). Pour s'affranchir des interférences liées à l'eau, il est nécessaire de soustraire le spectre de l'échantillon avec le spectre obtenu avec de l'eau ultrapure.

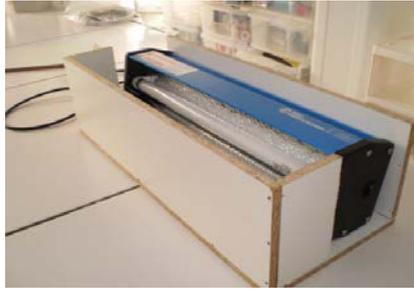


Figure II.13 : lampe UV utilisée pour les irradiations.

La lampe UV utilisée pour réaliser les irradiations des échantillons est une lampe Vilbert Lourmat 115L (Figure II.13). Sa puissance est de 15 W et elle émet à une longueur d'onde de 365 nm. Lors de son utilisation, elle est placée avec les échantillons dans une boîte fermée munie d'un miroir permettant de réfléchir la lumière afin d'amplifier l'irradiation.

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.I. Développement d'une méthode basée sur la photodégradation pour détecter les azurants optiques dans une rivière de montagne.

Cette section est basée sur l'article: **Photodegradation-based detection of fluorescent whitening agents in a mountain river (auteurs: Assaad, A., Pontvianne, S., Pons, M.-N.) paru dans *Chemosphere* (100 (2014) 27–33).**

Une méthode a été développée afin de détecter la présence d'azurants optiques dans des cours d'eau exposés à la pollution des eaux grises d'origine domestique (eaux de lavage contenant des détergents) ainsi que la pollution des papeteries et d'usines textiles. Cette méthode se base sur la diminution de l'intensité de fluorescence synchrone à $\lambda_{ex} = 360$ nm après l'irradiation des échantillons par une lampe UV qui émet à une longueur d'onde de 365 nm. La méthode d'abord a été validée sur quatre azurants optiques commerciaux (DAS-1, FB28, DMA-X et CBS-X) dans différentes matrices d'eau (eau déminéralisée, eau de rivière en amont de toute pollution et en présence d'acide humique et des colorants). Elle a ensuite été utilisée pour déterminer les sources de pollution le long de la Vologne.

III.I.1. Introduction

Since the discovery by Kraus in 1929 (Anliker, 1975) demonstrating that a natural substance called "esculin" could be attached to clothing to increase its whiteness, substantial progress has been made in the development of industrial optical brighteners. Optical brighteners (OBs) used in the chemical industry, also called fluorescent whitening agents (FWAs) in the detergent industry, are compounds that, after excitation (or activation) in the near-ultraviolet (near-UV) range (360 to 365 nm), emit light in the blue range (400 to 440 nm) (Poiger et al., 1998). FWAs are present in most modern laundry detergents and are thus discharged in substantial quantities with household wastewater (HERA project, 2004). For example, in the United States, 97% of all laundry detergents contain one or both of two types of fluorescent whitening agents: 1) DAS-1 (CAS 24231-46-7) or FB-28, 2) DSBP also called Tinopal CBS (CAS 27344-41-8) (Hartel et al., 2007). Laundry wastewater is the largest contributor of FWAs to wastewater systems because it retains a large portion of dissolved optical brighteners. Laundry effluent is predominantly associated with grey wastewater (Dixon, 2009). FWAs are also used, to a far

lesser extent (less than 10% in total), in the textile and paper industries. Toilet paper contains optical brighteners. When toilet paper breaks down, FWAs are released into sanitary water. FWAs are not readily biodegradable, but due to their ability to absorb part of terrestrial sunlight, they can be photochemically degraded in natural surface waters (Kramer et al., 1996). There are several methods for detecting optical brighteners in waterways. One method involves placing cotton pads in waterways and allowing them to adsorb optical brighteners for a certain period of time. After collection, the pads are dried, and when they are exposed to ultra-violet (UV) light, they will fluoresce if optical brighteners are present. This method is both inexpensive and simple but has low sensitivity and poor quantification power (Sargent and Castonguay, 1998). Another method is high-performance liquid chromatography, which is highly sensitive but is expensive and requires a trained technician (Shu and Ding, 2005). A third approach involves taking measurements with a fluorometer, which is relatively inexpensive and easy to use (Hartel et al., 2007). Fluorometric measurement of FWAs is an inexpensive, simple, and fast method for distinguishing sources of human fecal contamination from non-human sources (Hartel et al., 2008).

Dissolved natural organic matter (DNOM) occurs ubiquitously in surface water and consists of humic and non-humic components (Volk et al., 2001). Between 40 and 60% of DNOM is fluorescent (Beck et al., 1993). In surface waters, DNOM may be combined with dissolved organic matter from anthropogenic sources such as wastewater. However, because the fluorescence of FWAs decays much faster than that of dissolved organic matter (DOM) under UV light, Cao et al. (2009) have proposed that the two can be distinguished by comparing fluorescence measurements before and after UV exposure.

To the best of our knowledge, this fluorescence decay method has been applied only in US waters and primarily in saline waters. Our purpose in this study was to evaluate the method by applying it to a mountain waterway exposed to greywater pollution (containing laundry detergents), as well as pollution from paper and textile mills that have existed along its banks since the XIXth century, benefiting from a plentiful water resource.

Fluorescence excitation-emission matrices (EEMs) are largely used for DOM characterization in rivers and detection of pollution sources (see for example Baker, 2001 and 2002). However, as synchronous fluorescence yields improved peak resolution (Patra and Mishra, 2002), revealing the various spectral components present in DOM (de Souza et al., 1994; Sierra et al.,

2005; Barker et al., 2009), the method has been adapted to use spectra obtained by this fluorescence technique.

III.I.2. Materials and methods

III.I.2.1. Water samples

Pristine water samples were collected close to the springs of two rivers (first-order tributaries of the Moselle River) flowing in the Vosges Mountains in northeastern France (Figure III.I.1). The Meurthe River has its source near the Schlucht Pass, at 1,190 meters above sea level. The pristine 20-liter samples were obtained at the Valtin, two km downstream from the source. The Vologne River also has its source near the Schlucht Pass, at 1,360 meters above sea level, and travels for 50 km before its junction with the Moselle at Jarménil. Its watershed covers an area of 369 km². Its main tributary is the Neuné. A pristine 20-liter sample was obtained upstream of Lake Retournemer, a few km downstream from the source. Twenty-seven samples (listed with the locations at which they were collected in Table III.I.1) were collected along the Vologne River on March 8, 2011, primarily from bridges, using a polyethylene bailer (SDEC, Beignac-sur-Indre, France). All of the samples were placed in clean polyethylene bottles and quickly transported in the dark to the laboratory, where they were kept in the dark at 4 °C until they were analyzed within 24 hours.



Figure III.I.1 : Vologne watershed with all the sampling points (from V27 at the Retournemer lake inlet to V1 at the junction with the Moselle river). The position of the paper and textile mills as well as of the wastewater treatment plants is also shown.

Historical water quality parameter values for the Vologne and the Neuné, as well as information on the wastewater treatment plants (WWTP) in the watershed, were extracted from

the Rhin-Meuse Water Board information system (<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/>). Vologne and Neuné flow rate data were obtained from the Hydro database (<http://www.hydro.eaufrance.fr>).

III.I.2.2. Analytical methods

The pH and conductivity of raw samples were assessed using pH210 and CDM210 devices, respectively (Radiometer Analytical, CTB Choffel, Remiremont, France). After filtration (pore size = 10 μm), organic carbon was measured using a VCHS device (Shimadzu, Noisiel, France). N-NH_4 was determined using a miniaturized Nessler method (Hach method 8038 on a DR2400 spectrophotometer, Hach, Loveland, Colorado). UV-visible spectra were collected with an Anthelie Light device (Secomam, Domont, France) using a quartz cuvette (path length = 1 cm). Ultra-pure water was used for the blank. For fluorescence, an F-2500 (Hitachi, Krefeld, Germany) device was used. Synchronous fluorescence spectra were collected in the excitation wavelength range of 230–600 nm with a difference of 50 nm (SF50 = Synchronous Fluorescence with a difference of 50 nm) between excitation and emission, using PMMA cuvettes (Fisher Scientific, Illkirch, France). The difference of 50 nm was chosen as the best compromise for a good separation of the fluorescence peaks, while avoiding the influence of the Rayleigh scatter line. The photomultiplier voltage was set at 700 V, the scanning speed was 300 nm min^{-1} , and the excitation and emission slits were fixed at 2.5 nm. The device stability was checked by measurement of the Raman peak and a synchronous spectrum of ultra-pure water (Lawaetz and Stedmon, 2009). No inner-effect correction was applied. A repeatability test of the SF50 spectrum collection was conducted on one of the river sample: the coefficient of variation (CV) of the total fluorescence (i.e. integral of the SF50 spectrum between $\lambda_{\text{ex}} = 230$ nm and $\lambda_{\text{ex}} = 600$ nm) was calculated as 1.3% (for a series of 13 spectra) with a CV of 5.5 % (respectively 1.4 for the intensity of fluorescence collected for $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm (respectively, 360 nm)).

Table III.I.1 : Locations of sampling points.

Commune	Ref	Lambert II - X(m)	Lambert II- Y(m)	Notes
Jarménil	V1	915 174	2 354 708	Agence de l'Eau Rhin-Meuse sampling station
Chéniménil downstream	V2	916 859	2 356 260	Small run-of-the-river hydroelectric power station
Chéniménil		917 492	2 356 810	Banque Hydro gauging station
Chéniménil	V3	917 543	2 356 910	
Docelles	V4a	918 351	2 358 191	Paper mill
Docelles	V4b	918 402	2 358 171	Paper mill
Docelles - upstream	V5	919 070	2 358 822	
Lépanges-sur-Vologne downstream	V6	922 396	2 361 203	
Lépanges-sur-Vologne	V7	922 405	2 361 458	
Prey	V8	923 116	2 362 558	
Champ-le-Duc	V9	924 366	2 363 720	Influenced by a paper mill and the discharge of two WWTPs derserving the area (2000 m ³ /d)
Fiménil	V10	925 682	2 363 147	
Fiménil	V11	925 482	2 363 107	
Beauménil	V12	926 040	2 362 915	
Junction with the Neuné river		927 517	2 363 179	
Herpelmont	V13	928 344	2 362 456	
Jussarupt	V14	928 793	2 361 494	Wood mill
Aumontzey	V15	929 940	2 359 699	Textile mill
Frambéménil	V16	929 627	2 360 716	Textile mill
Granges-sur-Vologne downstream	V17	930 685	2 358 735	
Granges-sur-Vologne	V18	931 713	2 358 919	Textile mill
Granges-sur-Vologne upstream	V19	934 084	2 357 417	
Granges-sur-Vologne upstream	V20	935 712	2 355 970	
Gérardmer- Kertoff	V21	937 743	2 354 420	Downstream of Gérardmer WWTP deserving Gérardmer and Xonrupt-Longemer (capacity: 30 000 pe, flow rate: 5250 m ³ /d)
Gérardmer - Kichompré	V22	938 855	2 353 440	Upstream the junction with the Jamagne river (discharge from Gérardmer lake (1 116 000 m ² average depth: 38 m); wood and textile mills
Xonrupt - Longemer downstream	V23	940 923	2 352 668	
Xonrupt - Longemer	V24	942 537	2 352 558	Wood mill
Xonrupt - Longemer	V25	942 981	2 352 136	Outlet of Longemer lake (surface = 760 000 m ² average depth = 34 m)
Xonrupt - Longemer	V26	944 507	2 350 565	Inlet of Longemer lake
Xonrupt - Longemer	V27	946 515	2 349 868	Inlet of Retoumemer lake (surface = 50 000 m ² average depth: 11.5 m)
Xonrupt - Longemer	V28	946 680	2 349 534	Charlemagne cascade
Xonrupt - Longemer	V29	947 878	2 349 674	Le Collet - fontaine Nicole
Xonrupt - Longemer	V30	948 418	2 349 444	Source - Botanical garden - University of Lorraine

III.I.2.3. Reagents

Diaminostilbene (DAS-1, CAS 24231-46-7) and Fluorescent Brightener 28 (FB28, CAS 4404-43-7) were obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). Tinopal CBS-X (CAS 27344-41-8) and Tinopal DMA-X (CAS 16090-02-1) were graciously provided by Ciba (Rueil-Malmaison, France). Their structures are shown in **Figure III.I.2**. Stock solutions (0.03 mg L^{-1}) were prepared for each optical brightener listed above using ultra-pure water and were stored at 4°C in darkness for further use. A stock humic acid (ref 53680, Sigma-Aldrich, Saint-Quentin-Fallavier, France) solution was prepared at a 10 mg L^{-1} concentration using ultra-pure water and was stored at 4°C until use. This brand is often used in studies on aquatic DOM (Valencia et al., 2013).

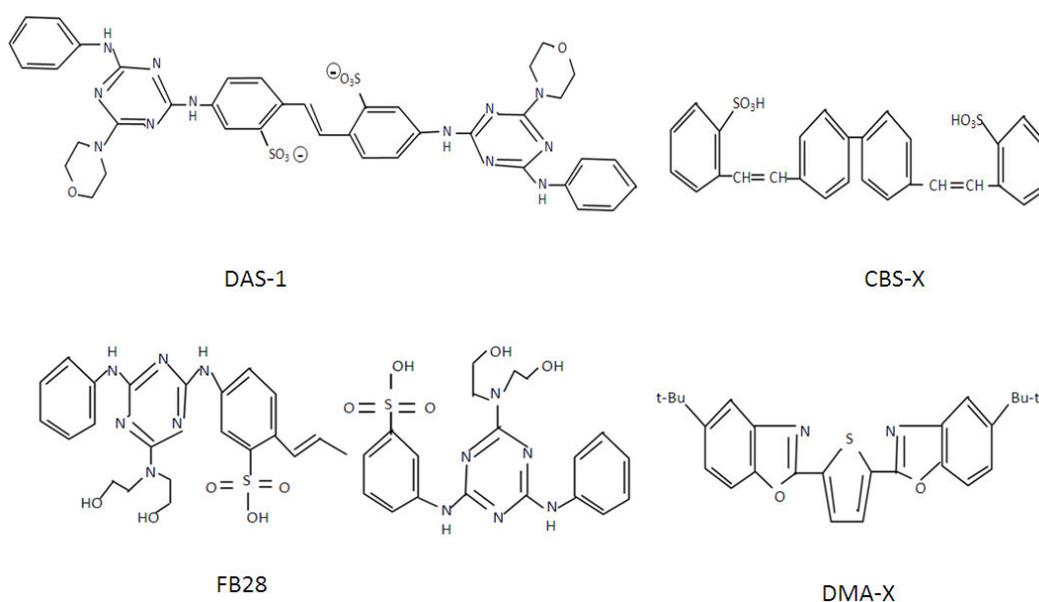


Figure III.I. 2 : Structures of the four optical brighteners used in the photolysis experiments.

To test the effect of the presence of textile dyes, stock solutions of commercial reactive dyes (Drimarene (DR), provided by Clariant SE (Trosly Breuil, France)) were prepared using deionized water at a concentration of 40 mg L^{-1} . Each dye is characterized by the wavelength corresponding to the maximum of its UV-vis absorption: Blue DR K2RL CDG (C9) ($\lambda_{\text{max}} = 614 \text{ nm}$) is a Cu-complex azoic dye, Green DR K4GN (C17) ($\lambda_{\text{max}} = 661 \text{ nm}$) is a Ni-

phthalocyanine dye, and Yellow DR K4G (C10) ($\lambda_{\max} = 422 \text{ nm}$) is an azoic dye.

III.I.2.4. Experimental procedures

Three series of experiments were conducted. In the first series, an 8-mL aliquot of each of the aforementioned FWA solutions was diluted to 1,000 mL by pristine river water. These solutions were then exposed to UV light using a 15-W Vilbert Lourmat 115 L lamp (Fisher Scientific, Illkirch, France) emitting at 365 nm. The PMMA cuvettes were placed in a laboratory-made closed box fitted with a mirror for reflecting the light and were irradiated for 5-, 10-, 15-, 20-, 25- and 30-minute periods. The synchronous fluorescence spectrum of each of the cuvettes was collected as previously described. In the second series of experiments, 5 mL of a solution of each FWA (obtained by a ten-fold dilution of the stock solutions in ultra-pure water) was diluted to 1 liter using a 10-mg L⁻¹ humic acid solution. Similar solutions were also prepared with ultra-pure water to serve as controls. The samples were irradiated in the UV box as previously described, and the synchronous fluorescence spectra were collected. A humic acid solution sample without FWA was also irradiated. The experiment was run in triplicate.

The goal of the third series of experiments was to evaluate the effect of dyes on optical brightener photodecay after irradiation by UV light. The procedure was similar to the one used in the first series of experiments, but 100 μL of a stock dye solution was added to the FWA (DAS-1 and DMA-X) solutions.

III.I.3. Results and discussion

III.I.3.1. Preliminary investigations of specific FWAs

Figure III.I.3 compares the normalized synchronous spectra of the solutions of FWAs in pure water and the spectra of the pristine water samples. The fluorescence peaks of humic-like materials can overlap those of optical brighteners (Baker et al., 2002, Henderson et al., 2009; Takahashi and Kawamura, 2007). Based on the examination of these spectra, it was decided to select the excitation wavelength of 360 nm to monitor the variations in fluorescence intensities.

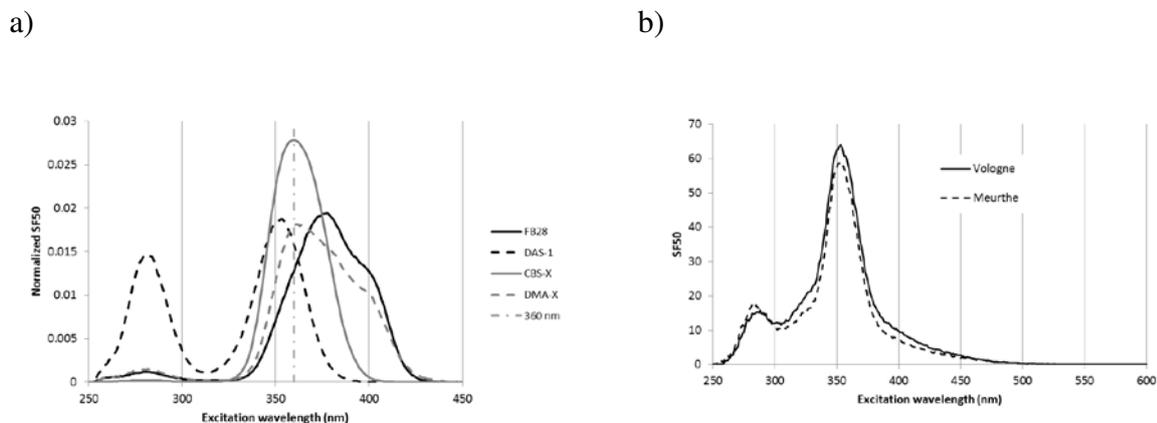


Figure III.1.3 : a) Normalized synchronous fluorescence spectra of the four FWAs b) Synchronous fluorescence spectra of the pristine water samples.

Figure III.1.4 presents the decay of the SF50 intensity at $\lambda_{ex} = 360$ nm for the pristine water samples without any FWA. No significant difference was observed in the shapes of the synchronous fluorescence spectra before and after irradiation of the samples by UV light. Slight fluorescence decay could be detected: the decay was less than 5% after 15 min and less than 10% after 30 min of exposure to UV light.

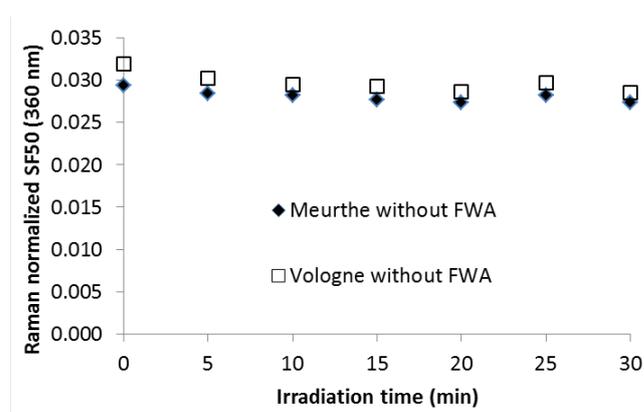
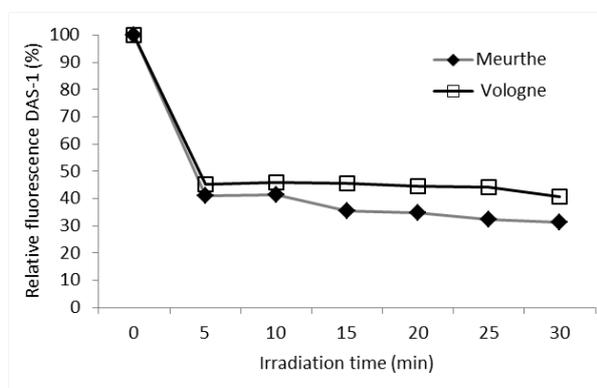


Figure III.1.4 : Normalized synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm versus irradiation time.

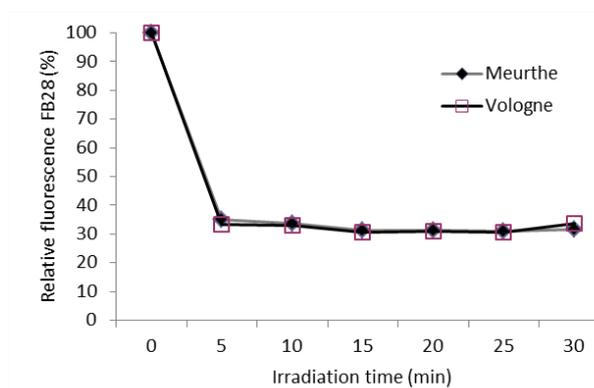
The samples to which optical brighteners were added (Figure III.1.5) exhibited very different behavior. A sharp decrease in the SF50 intensity was observed for all FWAs except CBS-X after 5 min of irradiation. The photolysis rate was very limited for the remainder of the UV light exposure. The SF50 intensity decrease after 30 min was 55% for DAS-1, 70% for FB28 and 65% for DMA-X. In the case of CBS-X (Figure 5C), the fluorescence decrease was slower,

but reached 60% after 30 min of irradiation. There was no difference in photodecay when the samples were diluted with pristine Vologne or Meurthe water.

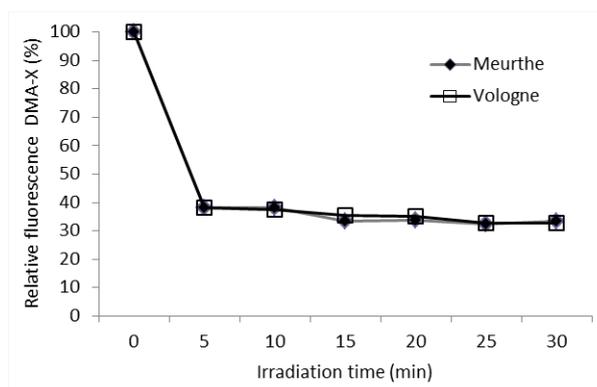
a)



b)



c)



d)

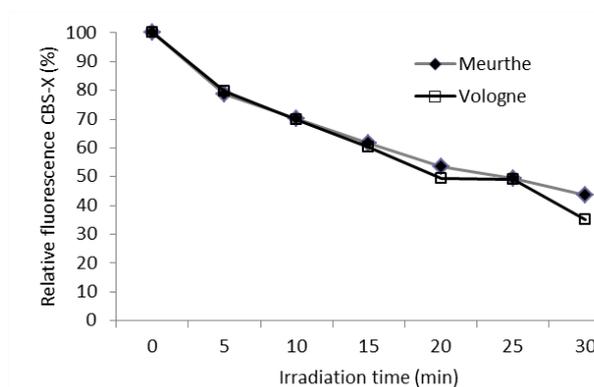


Figure III.1.5 : Synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm decay versus irradiation time. a) DAS-1, b) FB28, c) DMA-X, d) CBS-X diluted by pristine water (Meurthe and Vologne).

The DOM concentration in surface water typically ranges from 0.1 mg L⁻¹ to 20 mg L⁻¹ and is mainly associated with humic-like substances. In the second series of experiments, the FWAs were diluted with a solution of humic acid (10 mg L⁻¹) (Figure III.1.6). The idea behind these experiments was, i) to check whether HA could photodegrade during the irradiation, ii) absorb the UV light and modify the irradiation intensity, iii) interfere chemically with FWAs and decrease their photodegradability. When the FWAs were diluted with ultra-pure water, the decrease in fluorescence intensity (normalized with respect to the water Raman peak) for all of the FWAs was similar to that observed for the FWAs diluted with pristine water. The decreases

reached 62%, 60%, 40% and 62% for DAS-1, FB28, DMA-X and CBS-X, respectively after 30 min. Dilution of OBs in a humic acid solution decreased the photodecay percentages to 30%, 33%, 34% and 25% for DAS-1, FB28, DMA-X and CBS-X, respectively. The photodecay of humic acid without FWA was only 10 %.

DOM hinders the reaction of FWAs but does not prevent it (Kramer et al., 1996). This confirms that the detection of FWAs can become more difficult with increasing amounts of dissolved organic substances present along a river (Boving et al., 2004). However, the method remains effective in the presence of a 10-mg/L humic acid solution.

Dyes are used extensively in the textile industry. During the dyeing of fibers, substantial amounts of dyes are not fixed on the fabric. Dye concentrations in dyehouse wastewater are high enough to color the receiving water bodies where they are discharged. In the third experiment, green, yellow and blue dyes and FWAs (CBS-X and DMA-X) were diluted with pristine water from the Meurthe and the Vologne. These dyes exhibited two fluorescence peaks. The primary peak occurred at approximately $\lambda_{exc} = 280$ nm, and the secondary peak occurred at $\lambda_{exc} = 355$ nm. The degradation of the dyes under simple UV photolysis, especially in the short term, is not expected (Georgiou et al., 2001) but the color can hinder the photolysis of FWAs.

As the results were the same for the surface water samples, only the results for the samples diluted with the Vologne water are shown (Figure III.I.7). The results show that in the case of DMA-X (Figure III.I.7a), the synchronous fluorescence intensity decreased rapidly to between 60 and 65% after 5 minutes of irradiation and subsequently stabilized for the remainder of the UV light exposure. In the case of the optical brightener CBS-X (Figure III.I.7b), the synchronous fluorescence intensity decreases slowly with the irradiation time: 20 to 30% decay is observed after 30 min, which is lower than without dyes. In the case of stilbene-based FWAs, the loss of fluorescence is primarily due to isomerization from the E-isomer to the Z-isomer, yielding a steady state between the two isomers. (Kramer et al., 1996; Poiger et al., 1998; Hartel et al., 2007).

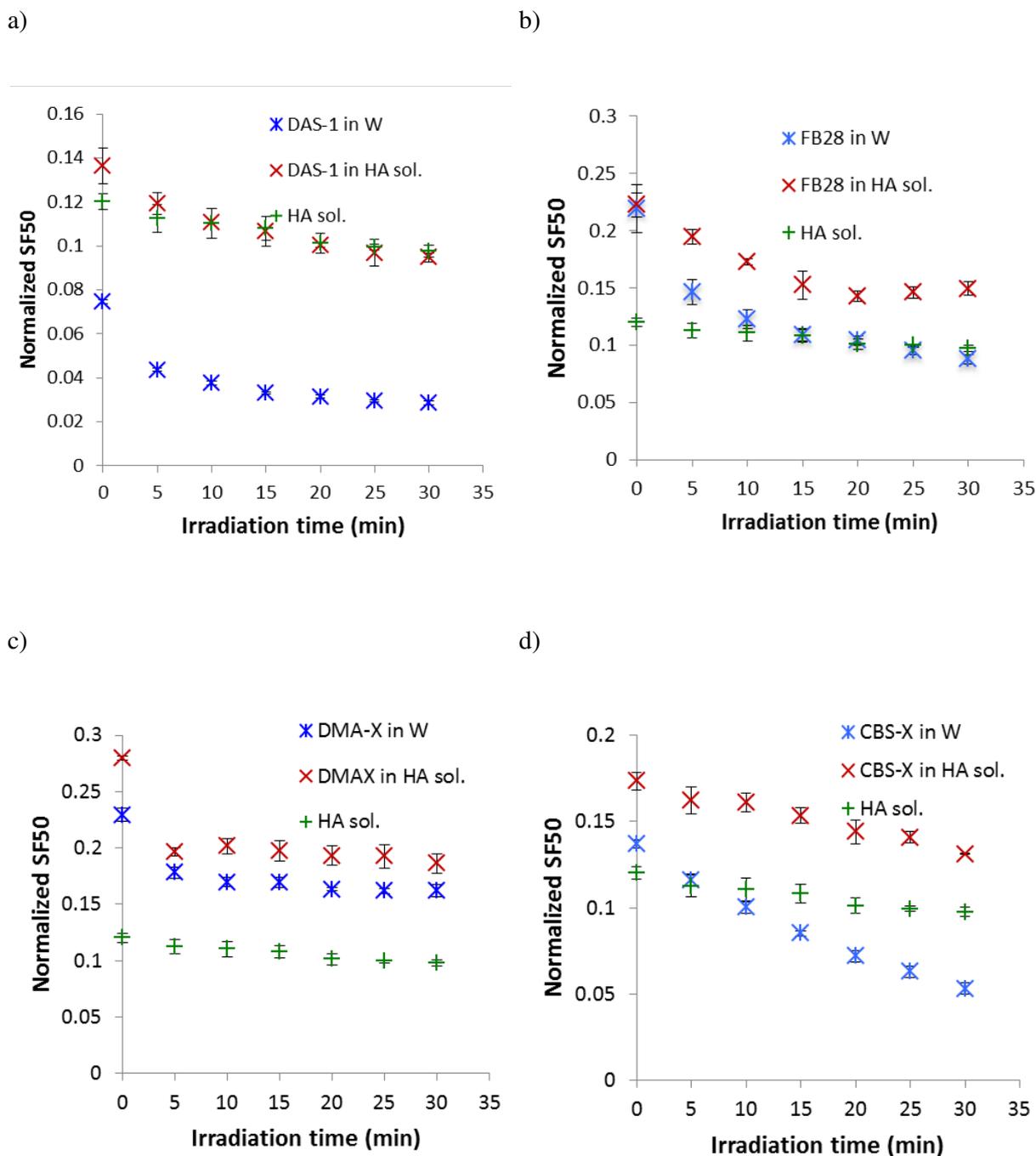


Figure III.1.6 : Normalized synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm versus irradiation time: FWA in H = optical brightener diluted in ultra-pure water, OB in HA sol. = optical brightener diluted in humic acid solution (10 mg/l), HA sol. = hu.

The different behavior observed for CBS-X in all of the previous experiments can be explained by the difference in the degree of isomerization. CBS-X has three isomers [(E, E), (E, Z), (Z, Z)] because of the two stilbene structures in the molecule, whereas the other FWAs used in the present study have only trans (E) and cis (Z) geometric isomers. Therefore, CBS-X exhibits a

different degree of isomerization at equilibrium. Most of the other FWAs are converted into the Z-isomer after irradiation. In the case of CBS-X, however, the extent of photoisomerization is small. The Z-isomer for the other FWAs and (E, Z)-CBS-X do not fluoresce. From the equilibrium concentrations of the isomers, it follows that the brightener properties of CBS-X remain unaffected to some extent, whereas the other FWAs are characterized by extensive loss of fluorescence. Thus, photoisomerization is considered to be one of the mechanisms that explain the superior lightfastness of CBS-X in comparison to other FWAs (Gold. et al., 1975; Kramer et al., 1996; Stoll et al., 1997; Takahashi et al., 2006).

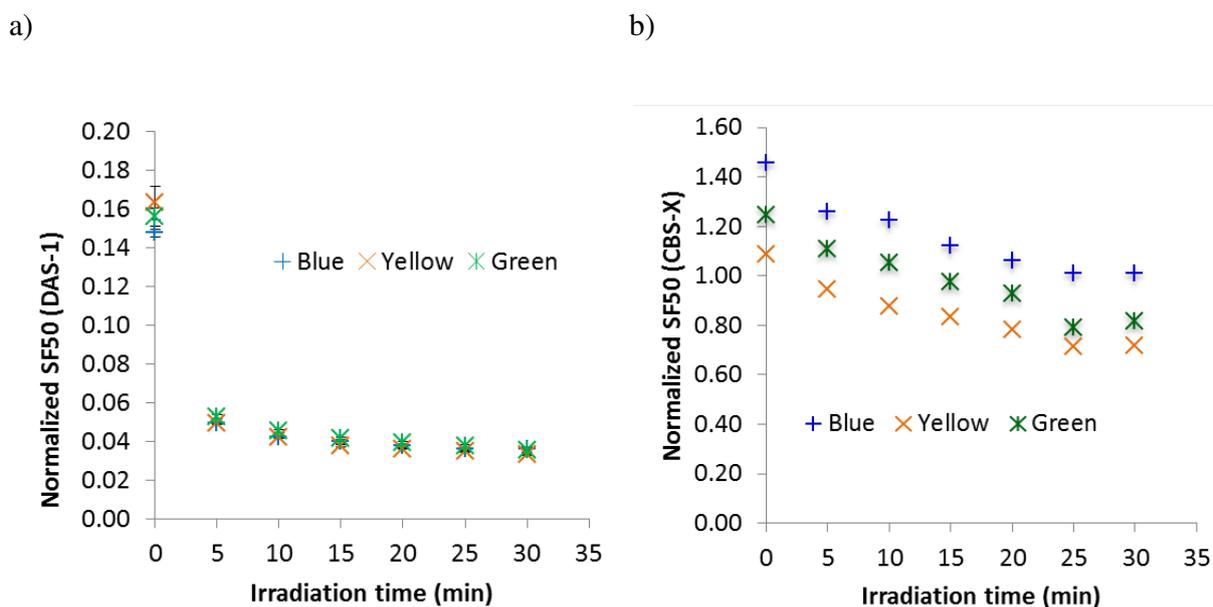


Figure III.I.7 : Synchronous fluorescence intensity at excitation wavelength 360 nm versus irradiation time, for optical brighteners diluted in pristine water in presence of dyes (yellow, blue and green). a) DAS-1 b) CBS-X.

III.I.3.2. Field application: monitoring of the Vologne River

To check whether a possible release of organic substances from bottle walls could interfere with the measurements, a sample of ultra-pure water, stored in a polyethylene bottle for 24 hours, was also irradiated: the decay of the SF50 intensity after 15 min was less than 0.5%. The synchronous fluorescence spectra of samples collected along the Vologne River, from the inlet of Lake Retournemer (V27) to the junction with the Moselle River (V1) are shown in [Figure III.I.8](#). Upstream samples cannot be collected in winter. The spectra exhibit two main peaks centered at 285 nm (tryptophan-like fluorescence, TLF) and 355 nm (humic-like fluorescence, HLF) (excitation wavelengths). The humic-like fluorescence peak is associated with humic

substances, but can also contain information related to FWAs, as illustrated in Figure III.I.3. The tryptophan-like fluorescence peak is generally associated with the presence of fluorescent amino acids and proteins related to human or animal urine (Baker, 2001; Pons et al., 2004; Hayashi et al., 2002; Hudson et al. 2007; Pons et al., 2010).

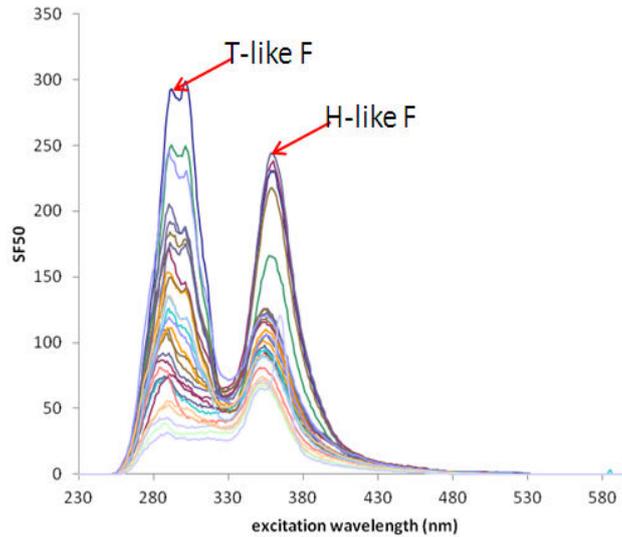


Figure III.I.8 : Synchronous fluorescence spectra ($\Delta\lambda=50$) collected along the Vologne, between points V1 (Jarménil) and V27 near of the source (March 8, 2011).

Figure III.I.9 shows both types of fluorescence (TLF and HLF, where TLF and HLF are the sum of the SF50 intensities between $\lambda_{\text{ex}} = 250$ nm and $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm and between $\lambda_{\text{ex}} = 330$ nm and $\lambda_{\text{ex}} = 530$ nm, respectively), DOC and a Fluorescent Brightener Index calculated at 360 nm ($\text{FBI}_{360} = 100 \cdot (\text{SF50}_{360,0} - \text{SF50}_{360,15}) / \text{SF50}_{360,0}$, where $\text{SF50}_{360,0}$ is the initial intensity of fluorescence at $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm and $\text{SF50}_{360,15}$ is the intensity of fluorescence at $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm after 15 min of irradiation at 355 nm) along the Vologne River.

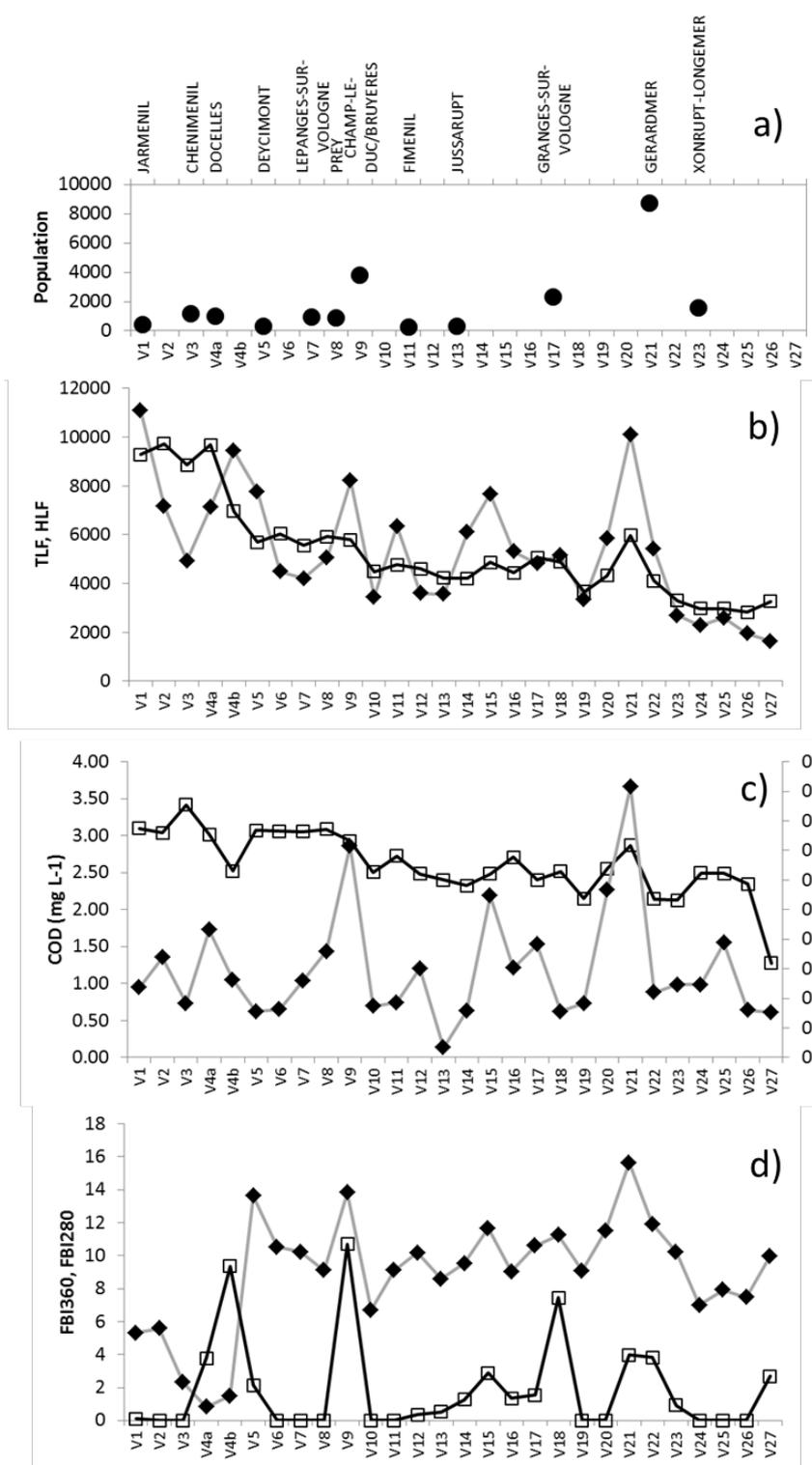


Figure III.I.9 : Monitoring of the Vologne river on March 8, 2011. a) Population b) TLF (solid symbols) and HLF (open symbols) c) COD (open symbols) and N-NH4 (solid symbols) d) FBI360 (solid symbols) and FBI280 (open symbols).

An official sampling was run by Agence de l'Eau Rhin-Meuse on March 7, 2011, just one day before our own sampling (Figure III.I.10).

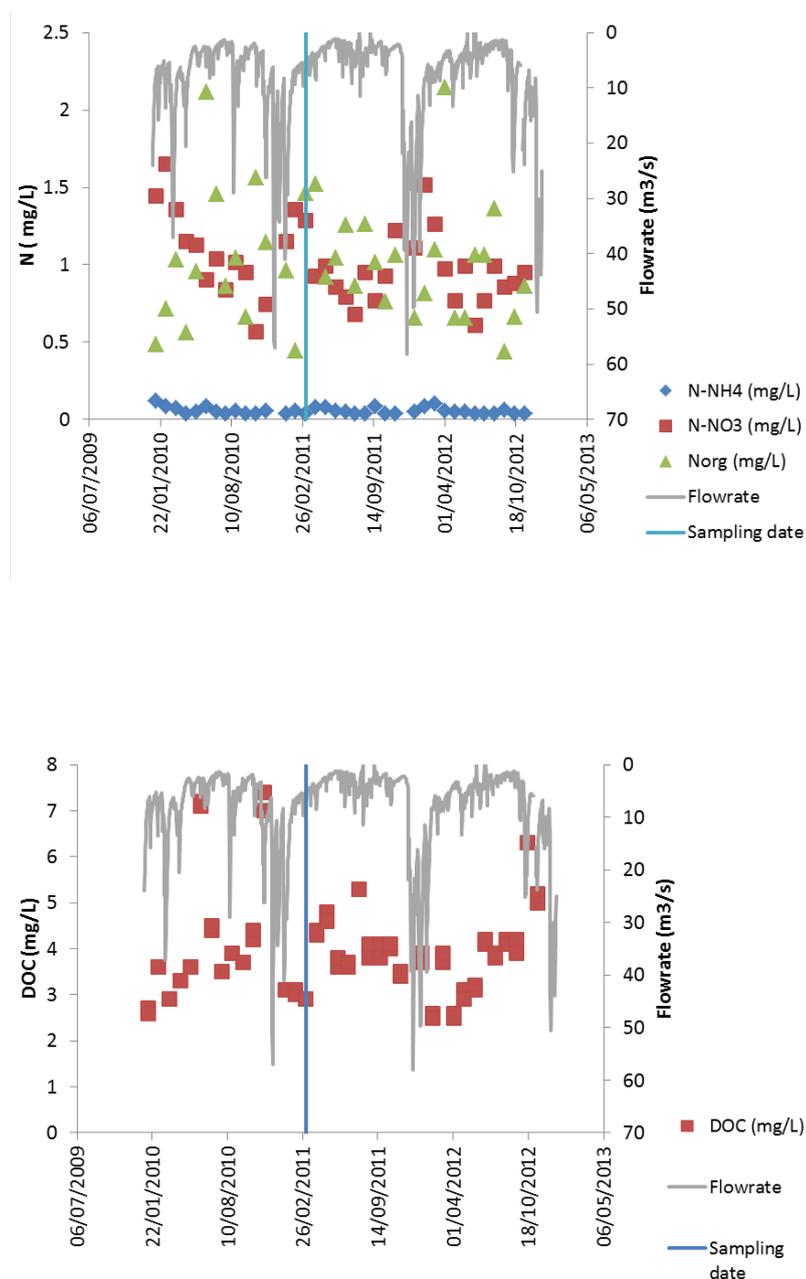


Figure III.I.10 : Historical data on Vologne water quality at Jarménil a) Nitrogen species b) DOC.

The official values of the samples collected at Jarménil (0.07 mg L^{-1} for N-NH_4 and 2.9 mg L^{-1} for DOC on March 7, 2011) were in good agreement with ours (0.12 mg L^{-1} for N-NH_4 and 3.1 mg L^{-1} for DOC on March 8, 2011). DOC increases slowly along the Vologne (from approximately 1.3 mg/L upstream to a maximum of 3.5 mg L^{-1} downstream). From the correlation matrix given in the supplementary material section (Table III.I.2), it can be found that the coefficient of correlation with A_{254} (absorbance at 254 nm) is equal to 0.79. A_{254} varies between 0.027 cm^{-1} (at V27) and 0.131 cm^{-1} (at V11). The mean value of TLF/HLF is 1.07,

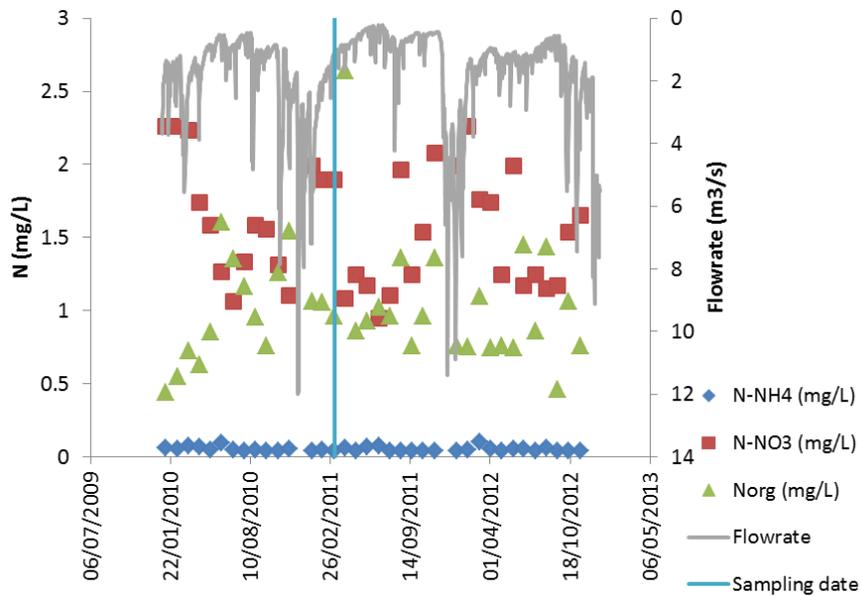
with the maximum value (2) observed at V21 and the minimum value (0.45) observed at V27. However, the variability of TLF/HLF indicates spatial variations in the natural and/or anthropogenic DOM along the river. The correlation coefficient between N-NH₄ and TLF is rather low (0.49), indicating the contribution to the tryptophan-like fluorescence of substances not related to untreated urine. Peaks are observed simultaneously at V21 for DOC, N-NH₄, TLF, HLF and FBI₃₆₀. This point is just downstream of the junction with the Jamagne River and the discharge from a WWTP. Textile mills are also present in this area. These anthropogenic activities explain the surface water pollution at this sampling point. The presence of FWAs is highly probable, as FBI₃₆₀ reaches its highest value (15.6 %) at this point.

Table III.1.2 : Correlation matrix

	DOC	A254	N-NH4	TF	TLF	HLF
DOC	1.00	0.79	0.23	0.67	0.46	0.69
A254	0.79	1.00	0.12	0.63	0.48	0.58
N-NH4	0.23	0.12	1.00	0.36	0.48	0.14
TF	0.67	0.63	0.36	1.00	0.90	0.88
TLF	0.46	0.48	0.48	0.90	1.00	0.61
HLF	0.69	0.58	0.14	0.88	0.61	1.00

A similar assessment can be made of the sample collected at V9 (effluent from wastewater treatment plants and a paper mill). No large effect was noted of the junction of the Neuné River, the main tributary of the Vologne, with a watershed of 97 km². Its average flow rate is 2.2 m³ s⁻¹ at the junction (compared with the Vologne River's average flow rate of 9.6 m³ s⁻¹ at Chéniménil, much farther downstream). The Neuné does not bring into the Vologne any significant pollution, as confirmed by the historical data ([Figure III.I.11](#)).

a)



b)

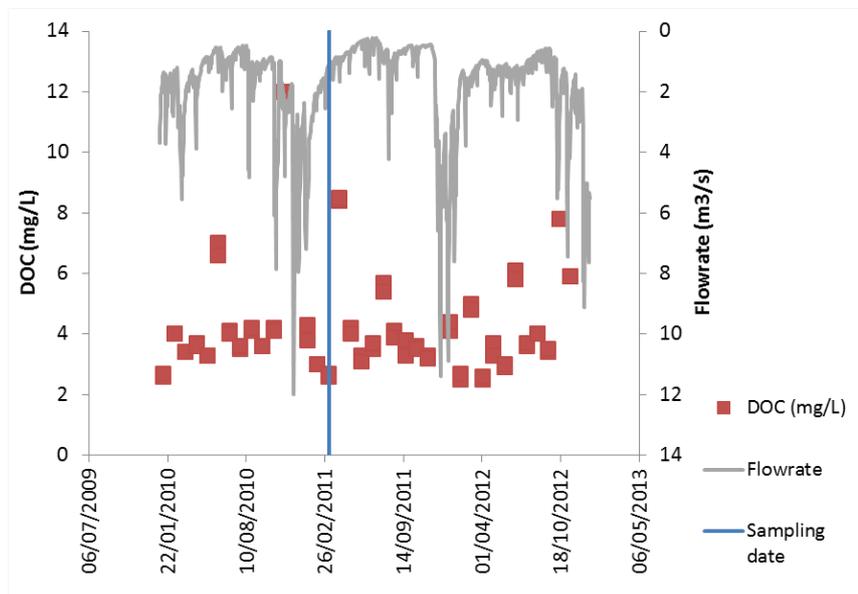


Figure III.I.11 : Historical data of Neuné water quality at Laveline-devant-Bruyères a) Nitrogen species b) DOC.

FBI₃₆₀ decreases sharply at V4a and V4b, while HLF increases. This is a location at which the influence of a paper mill is highly suspected. Such an increase of HLF in the vicinity of the discharge of a pulp and paper mill has been observed previously (Pons et al., 2011). By

normalizing HLF and TLF with respect to DOC (Figure III.I.12), it can be seen that HLF/DOC is relatively stable upstream of V5 (mean of 38 Raman u. (mg L^{-1})⁻¹) with of CV of 5%) but is much larger (mean of 68 Raman u. (mgC L^{-1})⁻¹) with of CV of 6%) downstream of V5. The values of HLF/DOC are statistically different ($p = 0.0001$) upstream and downstream of V5.

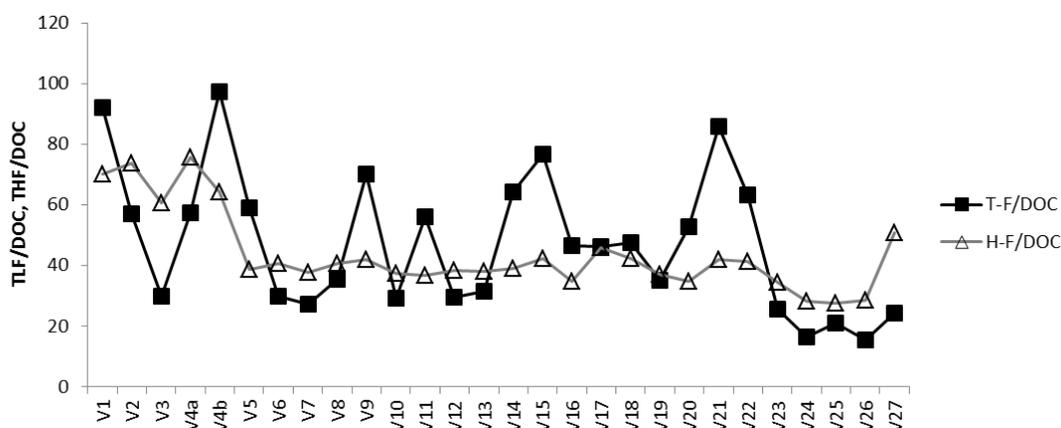


Figure III.I.12 : Normalization with respect to DOC of total fluorescence, TLF and HLF.

When a Fluorescent Brightener index at 280 nm (FBI_{280}) is calculated ($\text{FBI}_{280} = 100 \cdot (\text{SF50}_{280,0} - \text{SF50}_{280,15}) / \text{SF50}_{280,0}$ (where $\text{SF50}_{280,0}$ is the initial intensity of fluorescence at $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm and $\text{SF50}_{280,15}$ is the intensity of fluorescence at $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm after 15 min of irradiation at 280 nm) and plotted as a function of the sampling station location along the river, peaks can be observed at V4, V9, V18 and V21. The four FWAs examined in the first part of this study exhibited considerable fluorescence at approximately $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, but it is not sure that all the available FWAs follow the same rule. Indeed, DAS-1 exhibited significant fluorescence at $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm, which can confirm this supposition. However tryptophan-like fluorescence could also be affected by irradiation and more tests should be done for validation.

III.I.4. Conclusions

The detection of the presence of optical brighteners was performed by differential fluorescence after UV exposure for 15 min. Synchronous fluorescence spectra were used as they can be acquired quickly with good resolution of the fluorescence bands. The method, based on the fluorescence decay at $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, was first validated for four commercial optical brighteners in solution in deionized water and on mountain river water collected upstream of any pollution sources. The possible interferences due to natural organic matter (i.e., humic substances) and

dyes (dilute solutions) were tested. Although the presence of humic acid influenced the decrease in the synchronous fluorescence spectra of FWAs after UV irradiation, the application of the proposed method in the presence of a 10-mg/L humic acid solution remains effective. Limited effect of the dyes was observed. The method was then applied to the monitoring of the pollution along a river possibly impacted by WWTP discharges as well as discharges from paper, textile and wood mills. An increase of fluorescence decay at $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm was observed in the vicinity of municipal / industrial pollution discharge points such as V21 and V9. However humic substances linked to wood can interfere as in V4a and V4b, causing a decrease of the fluorescence decay. Consideration of the fluorescence decay at $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm is also suggested, as some FWAs can exhibit fluorescence at that excitation wavelength. Hartel et al. (2007) and Cao et al. (2009) have suggested various limit values of the decay ratio to detect the presence of FWAs. We think it is preferable to consider the FBIs directly, whose variations already provide information, as the FWA content of laundry detergents and in industrial wastewaters can vary.

III.II. Développement d'une méthode d'estimation des flux de la pollution le long d'une rivière en milieu rural: exemple du Madon.

Cette section est basée sur un manuscrit intitulé:

Estimation of pollution fluxes along a rural river: example of the Madon River (auteurs: Assaad, A., Pontvianne, S., Pons, M.-N.) soumis à la revue «Water, Air and Soil Pollution».

Dans cette partie, une méthode a été développée pour calculer les flux journaliers moyens de pollution à chaque station d'échantillonnage pour chaque période d'échantillonnage lorsque l'on ne connaît pas le débit à la station. Cette méthode s'est basée sur des données géographiques pour les sous-bassins (traitées par un système d'information géographique) et des données provenant des stations de mesure de débit (accessibles sur le site Hydro) en un nombre restreint de stations. Cette méthode a été utilisée sur le Madon, affluent de la Moselle de type rural, mais pouvant recevoir des effluents domestiques plus ou moins bien traités, pour obtenir la localisation des rejets de nutriments et identifier les zones qui favorisent l'élimination des nutriments, non seulement en termes de concentration mais aussi de flux.

III.II.1.Introduction

The Directive of October 23, 2000, which was adopted by the Council and the European Parliament, established a framework for the management and protection of water bodies in major river basins in Europe (Directive 2000/60/EC). It stipulates ambitious goals for the preservation and restoration of rivers in Europe. These rivers receive different types of pollution (agricultural, industrial and domestic), which are generated by the economic activities of the populations that reside along the river banks (Albek, 2003; Alonso et al., 2004; Olías et al., 2006; Massoud et al., 2006; Becker et al., 2008; Minomo et al., 2011; Gonzalo et Camargo, 2013; Proia et al., 2013; Duan et al., 2013). The Moselle River, which is a transboundary tributary of the Rhine River, is an example of these rivers. The source of the Moselle River is located in northeast France. Its watershed (approximately 11,500 km²) serves a population of approximately 2 million inhabitants, which are primarily located in the Moselle valley. Pollution generated by human activities in the French part of the Moselle watershed impacts the

downstream surface water quality (Skraber et al., 2002; Montarges-Pelletier et al., 2007; Jeanneau et al., 2008). Our goal is to understand the functions of the Moselle River watershed in terms of pollution generation and model it using a Riverstraler approach. This type of modeling has been applied to several rivers, including the Seine River (Billen et al., 2007), the Red River (Vietnam) (Le et al., 2010) and the Moselle River (Garnier et al., 1999). However, in the latter case, the model was calibrated using the database of the Rhin-Meuse Water Agency with a limited number of stations to measure the water quality. To improve the representativeness of the model, a denser spatial sampling is necessary. The simultaneous measurement of pollution parameters and stream discharge along a river course during a short period, during which the flow may be considered to be stable, enables the differentiation between point and nonpoint pollution sources in a watershed (Salvia et al., 1999). Although this “snapshot” technique has been considered to be useful for watershed management, the analysis of grab samples is simpler than the spot measurement of stream discharge. The ability to predict the stream discharge at any sampling point facilitates the generalization of the “snapshot” methodology. This prediction can be achieved by combining the geographic data on the subwatershed that is associated with each sampling station, the historical statistical data on the surface discharge at the gauging station and the actual discharge during the sampling period. This methodology has been tested by initially focusing on a major tributary of the upstream section of the Moselle River: the Madon River. This choice was dictated by the possibility to have to use this surface water for production of drinking water in the near future.

III.II.2. Materials and Methods

III.II.2.1. Watershed description

The Madon watershed covers an area of approximately 50 km by 20 km (1,032 km²) and is located south of Nancy in the Vosges and Meurthe-et-Moselle departments (Figure III.II.1). The Madon River is 100 km in length and its source is located in the Vosges Mountains. It joins the Moselle River in Pont-Saint-Vincent, which is located southwest of Nancy. The two main tributaries of the Madon River are the Brénon River and the Gitte River. In terms of lithology, there is a strong dichotomy between the upper part of the watershed (Triassic marly limestone, which contains impermeable soil that stimulates significant hydrological responses) and the lower part of the watershed (downstream of Mirecourt), in which infiltration is larger due to contact with Liassic limestone of the Lorraine Plateau. The river runs through a series of villages and small towns (the largest town is Mirecourt with 6,000 inhabitants) in a landscape

devoted to polyculture (based on cattle raising and crops). The total population of the area is approximately 20,000 inhabitants.

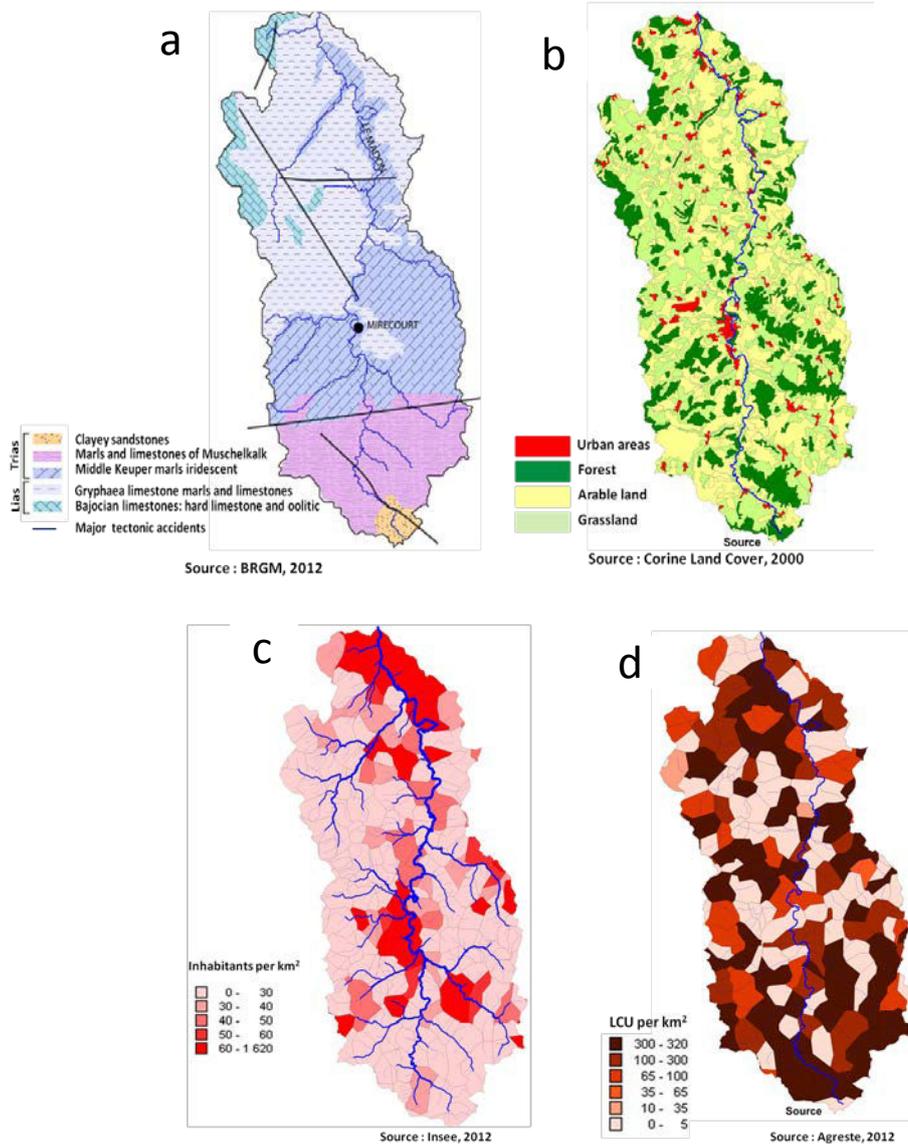


Figure III.II.1: General geographical features of the Madon basin. a. Lithological and geological structure. b. Land use in the Madon basin (Corine Land Cover (<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/donnees-ligne/li/1825/1097/occupation-sols-corine-land-cover.html>), 2006). c. Distribution of population density in the Madon basin (data by administrative 'towns', (INSEE (www.insee.fr), 1999)). d. Cattle density (in large cattle unit per km²; data by administrative town, AGRESTE (<http://agreste.agriculture.gouv.fr/>), 2000).

The average distribution of land use is as follows: crop land = 41.7%, grassland = 35%, forests = 20%, and artificial areas = 3.5%; the remainder of the land is occupied by wetlands and surface water (<0.8%). The main crops consist of rapeseed, wheat, barley and maize (silage for cattle). This strong presence of grasslands is associated with the presence of livestock in the watershed.

III.II.2.2. Sampling

Thirty sampling stations were selected along the 100 km river course according to their ease of access. The stations were visited under different flow conditions. In the context of a participatory research project, which began in spring 2011 with primary school children in Lerrain (station #28), a sampling was performed each week at this station during the school year.

All samples were stored in the dark in clean polyethylene bottles and rapidly transported to a laboratory, where they were maintained at 4°C until analysis. The samples collected by the children (five replicates) were filtrated (with paper filter $\approx 10 \mu\text{m}$ pore size) and stored at 4°C until collection by us. Physico-chemical (pH and conductivity) and chemical analyses (dissolved organic carbon (DOC), ammonia (N-NH_4^+), and nitrates (N-NO_3^-)) were performed on all samples in the lab. The pH and conductivity were assessed using pHM210 and CDM210 devices (Radiometer Analytical, CTB Choffel, Remiremont, France). After filtration (pore size = $10 \mu\text{m}$), the DOC was measured using a VCHS device (Shimadzu, Noisiel, France). N-NH_4^+ was determined using a miniaturized Nessler method (Hach method 8038 on a DR2400 spectrophotometer, Hach, Loveland, Colorado). Nitrates were analyzed by ion chromatography (Dionex, ThermoElectron SAS, Courtaboeuf, France). Filtration blanks were performed with ultra-pure water. Historical data on the flow rate and water quality of the Madon were extracted from the HYDRO database (<http://hydro.eaufrance.fr/>) and the Rhin-Meuse Water Information System (<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/>), respectively. Quantum-GIS software (1.8.0 version) was employed (Steiniger et al., 2013) (<http://qgis.org>). All maps were recovered from the IGN (Institut Géographique National) site (<http://www.ign.fr>).

III.II.2.3. Estimation of nutrient flows

A method was developed to calculate the mean daily flow at each sampling station for each sampling period. The main steps of this method are as follows:

- 1) The drained surface areas (for each sampling station), which were calculated using Quantum-GIS software, were based on the digital elevation, lithological and topographic maps of the watershed.
- 2) The daily specific flows (in $\text{m}^3 \text{s}^{-1} \text{km}^2$) for the three gauging stations: station #23 at Begnécourt, station #19 at Mirecourt and station #4 at Pulligny (for each sampling period) were calculated by dividing the mean daily flow (obtained from the HYDRO database) by the drained surface area (for each of these three stations).
- 3) The mean daily flows along the river (for each sampling station) were estimated:
 - ✓ The mean daily flow rate from the first upstream station (station #30 at Void d'Escles) to station #23 at Begnécourt was calculated by multiplying the mean daily specific flow rate at the first gauging station (station #23 at Begnécourt) and the drained surface area of each sampling station.
 - ✓ Between station #23 at Begnécourt and station #19 at Mirecourt (between station #19 at Mirecourt and station #4 at Pulligny, respectively), the flow rate was linearly estimated from the drained surface area of each sampling station using the mean daily flow rates at Begnécourt and Mirecourt (at Mirecourt and Pulligny, respectively) as control points.
 - ✓ Downstream from Pulligny, the mean daily flow rate was calculated by multiplying the mean daily specific flow rate at the last gauging station (station #4 at Pulligny) and the drained surface area of each sampling station.

The nutrient fluxes were calculated from the estimated flow rates and measured nutrient concentrations for each sampling point.

III.II.3. Results and discussion

III.II.3.1. Flow rates

The Madon River and Brénon River (i.e., the main Madon tributary, whose watershed represents 14% of the Madon watershed) are abundant rivers that are frequently subject to significant and devastating floods. [Figure III.II.2](#) shows flow rates in 2011 and 2012 for the Madon River at Begnécourt (station #23, 17% of the watershed), Mirecourt (station #19, 38% of the watershed) and Pulligny (station #4, 94% of the watershed).

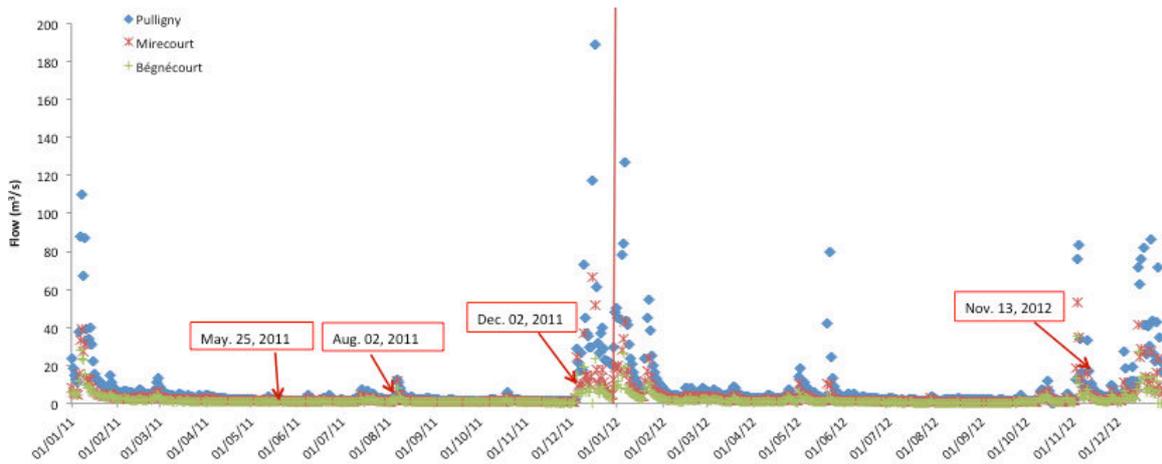


Figure III.II.2 : Variations in the average daily flow of the Madon River in 2011 and 2012 (HYDRO stations).

The Brénon River joins the Madon River at Autrey immediately upstream of Pulligny. The average flow rates of the Madon River at Mirecourt and Pulligny are $4.11 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ and $10.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively. The average flow rate of the Gitte River, which joins the Madon River between stations #21 and #20 is $1.44 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (i.e., approximately 35% of the flow rate of the Madon River at Mirecourt). The average historical flow rate of the Brénon River at its confluence with the Madon River, which was recorded between 1969 and 2007, was $1.44 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (i.e., approximately 14% of the flow rate of the Madon River at Pulligny). During the flood on Dec. 17, 2011, flow rates of $150 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ and $210 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively, were recorded in Mirecourt and Pulligny. Examples of the variation in the estimated flow rates along the river course for two different sampling campaigns are shown in Figure III.II.3.

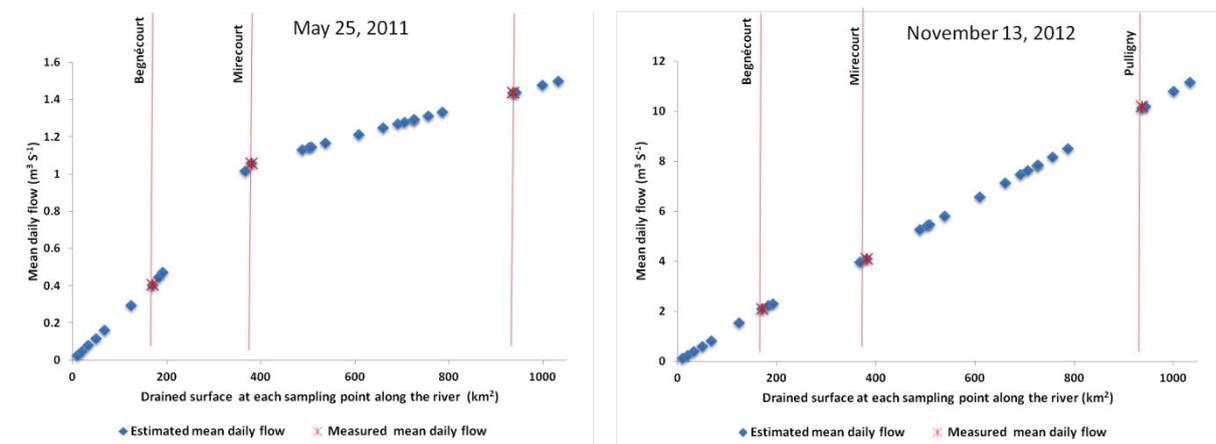


Figure III.II.3 : Mean daily flows (estimated and measured) for the drained surfaces at each sampling point along the Madon River for the two sampling campaigns.

Two homogenous regions of low flow rates are observed: upstream of Mirecourt, the specific flow rates of the Madon River at Begnécourt, of the Madon River at Mirecourt and of the Gitte River at its junction with the Madon are similar (2.39 , 2.78 and $2.1 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$, respectively, on May 25, 2011). The specific flow rate of the Madon River at Pulligny is low ($1.54 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$); it is even lower if the subwatershed between Mirecourt and Pulligny is considered ($0.68 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$). As shown in [Figure III.II.4](#), the land use of the Madon watershed is homogeneous in terms of forest, cropland and pasture. The main difference between the upstream and downstream areas of Mirecourt derives from the pedology of the watershed. Conversely, the specific flow rates that were observed under high flow conditions in November 2012 are homogenous throughout the entire watershed: 12.4 , 10.8 and $10.9 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$ for the Madon River at Begnécourt, Mirecourt and Pulligny, respectively, and $14.6 \text{ L s}^{-1} \text{ km}^{-2}$ for the Gitte River.

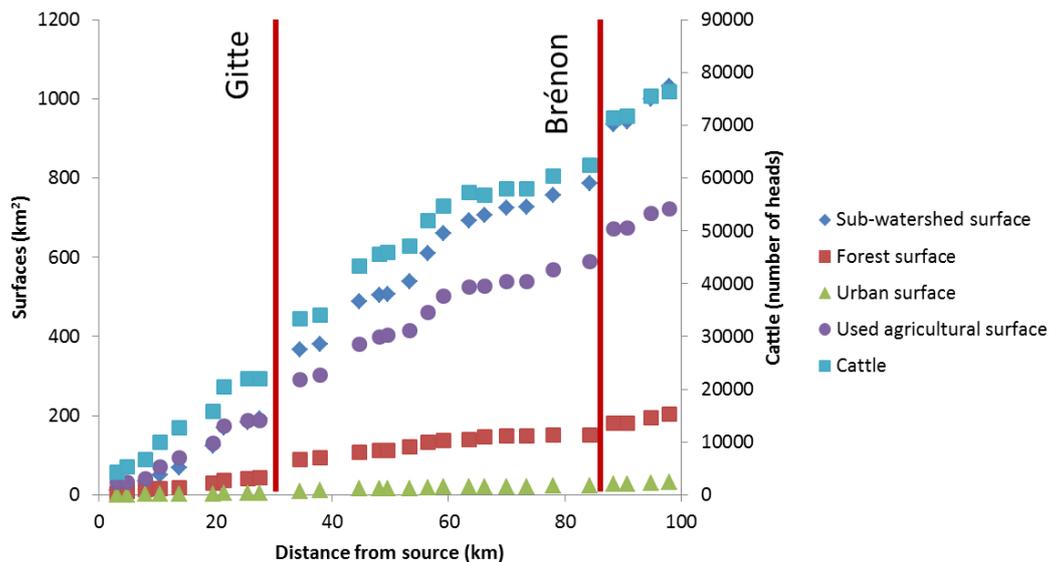


Figure III.II.4 : Variation in land use along the Madon watershed.

III.II.3.2. Water quality

The Rhin-Meuse Water Agency provides four water-quality monitoring stations along the Madon River: Maroncourt (station #21), Mattaincourt (station #20), Ambacourt (station #16) and Xeulley (station #2). A fifth station (Mesnils-sur-Madon) was closed in 2006. Biological Diatom Indices (version 2007), which were calculated by evaluating the population of diatoms, indicate a satisfactory global water quality with values near 14 ([Figure III.II.5](#)).

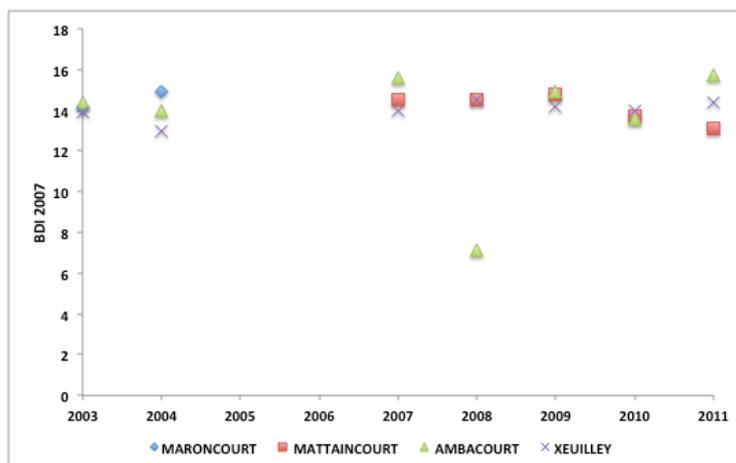


Figure III.II.5 : Biological quality evaluated by the Biological Diatom Index (BDI 2007) for the four water-quality monitoring stations proposed by the Rhin-Meuse Water Agency along the Madon River.

In recent years, no quality gradient has been observed along the stream (Figure III.II.6). However, this small number of stations does not adequately explain the river quality from its source to its confluence with the Moselle River, particularly with regard to the behavior of the watershed in response to human activities. Figure III.II.7 shows the spatial variations in DOC and N-NH₄⁺ for four sampling campaigns under different flow conditions (represented by the flow rate at Pulligny). According to the cumulative flow rate frequency curve at this gauging station over 18,112 days (Figure III.II.8), the flow rates for May 25, 2011, August 2, 2011, Dec 2, 2011 and Nov 13, 2012 are f_{10} , f_{20} , f_5 and f_{75} , respectively, which indicates that the flow rates observed at the gauging station is less than f_x for $x\%$ of the time.

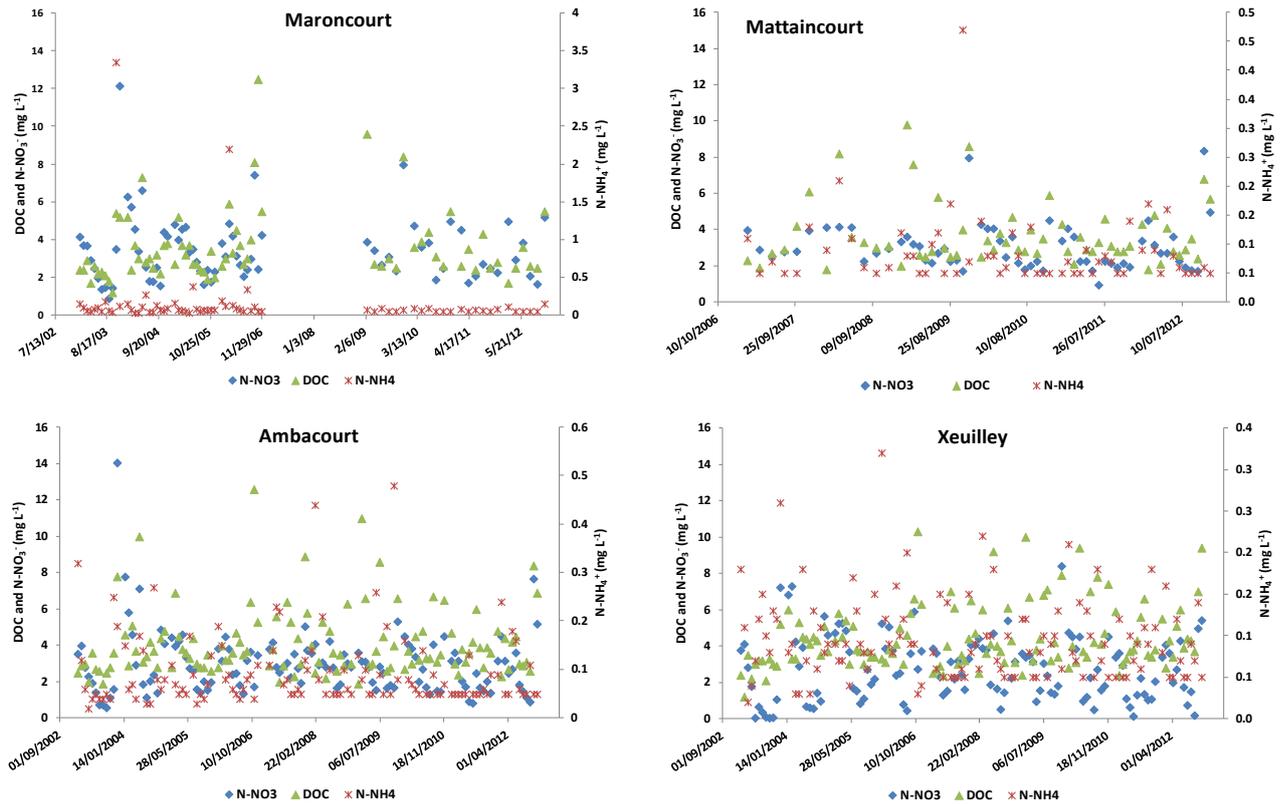


Figure III.II.6 : Variations in the dissolved organic carbon N-NH4+ and N-NO3- for four water-quality monitoring stations proposed by the Rhin-Meuse Water Agency along the Madon River.

The DOC increases from upstream to downstream under all flow conditions. This result is not only derived from the decomposition of plant and animal organic debris but also from land runoff and discharges from untreated sewage and municipal wastewater treatment plants (Krusche et al. 2002; Countway et al. 2007; Carstea et al. 2010). In 2011, the highest observed concentrations in spring and summer were of the same order of magnitude but were two times lower in winter. Conversely, the concentrations of DOC for the fourth campaign (winter 2012) was similar to the concentrations of DOC observed in spring and summer 2011. These seasonal variations in DOC are generally synchronized with fluctuations in the flow rate and temperature of the river. Higher temperatures, which occur in May and August 2011, favor primary production and DOC. Lower concentrations of DOC, which are observed in December 2011, are attributed to two reasons: the reduction in temperature and an extensive dry period preceding the sampling, which limits runoff (Tao, 1997; Worrall et al., 2004). Conversely, the high flow rate recorded immediately prior to the November 2012 sampling campaign induced larger concentrations of DOC (Schimel et al., 2001; Sigleo et al., 2003).

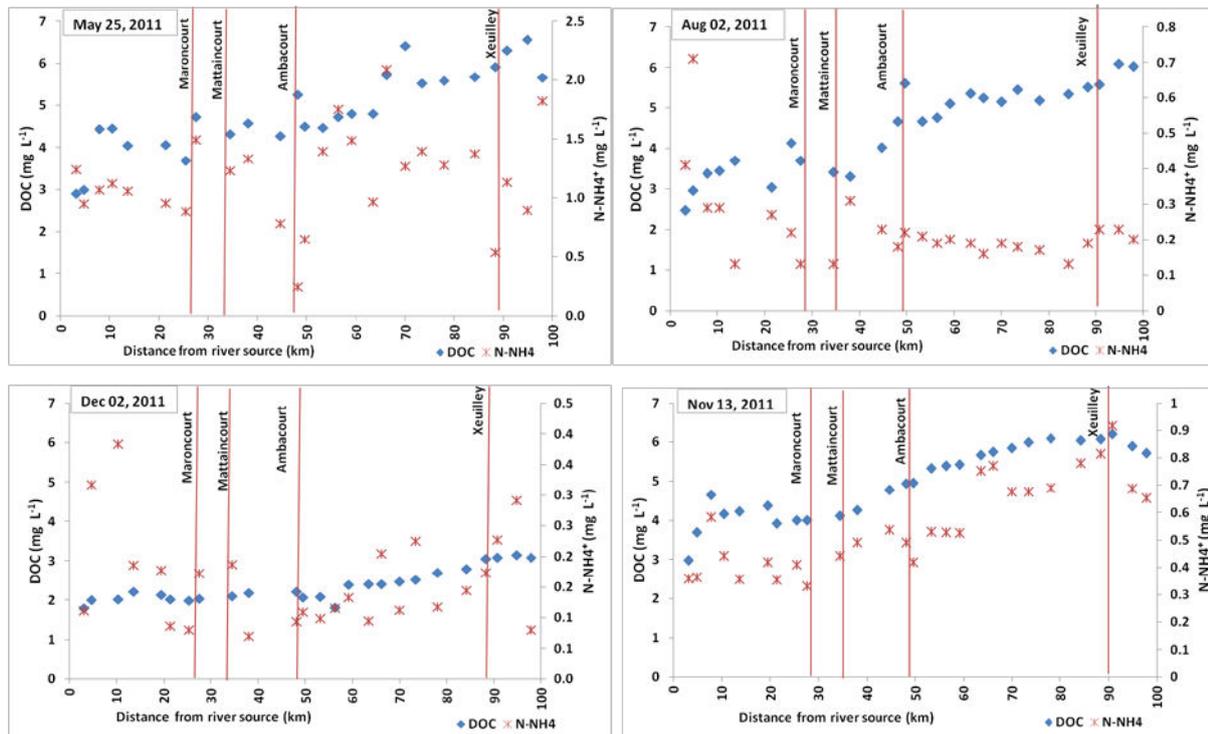


Figure III.II.7 : Variations in DOC and N-NH₄⁺ along the Madon River for the four sampling campaigns.

Large and spatially varying concentrations of N-NH₄⁺ were observed in May 2011; however, a distinct explanation for this finding was not identified. The concentrations of N-NH₄⁺ were lower in August and December 2011 and fell in the range observed by the Rhin-Meuse Water Agency. For the November 2012 campaign, concentrations of N-NH₄⁺ were relatively high. A large peak was observed for the last three campaigns between Void d'Escles (station #30) and Pont-lès-Bonfays (station #26) (which are located 3 and 10 km, respectively, from the source), which suggests problems with discharges of untreated sewage with domestic and agricultural origins (i.e., livestock). This area, which is not heavily populated, does not contain wastewater treatment collective structures.

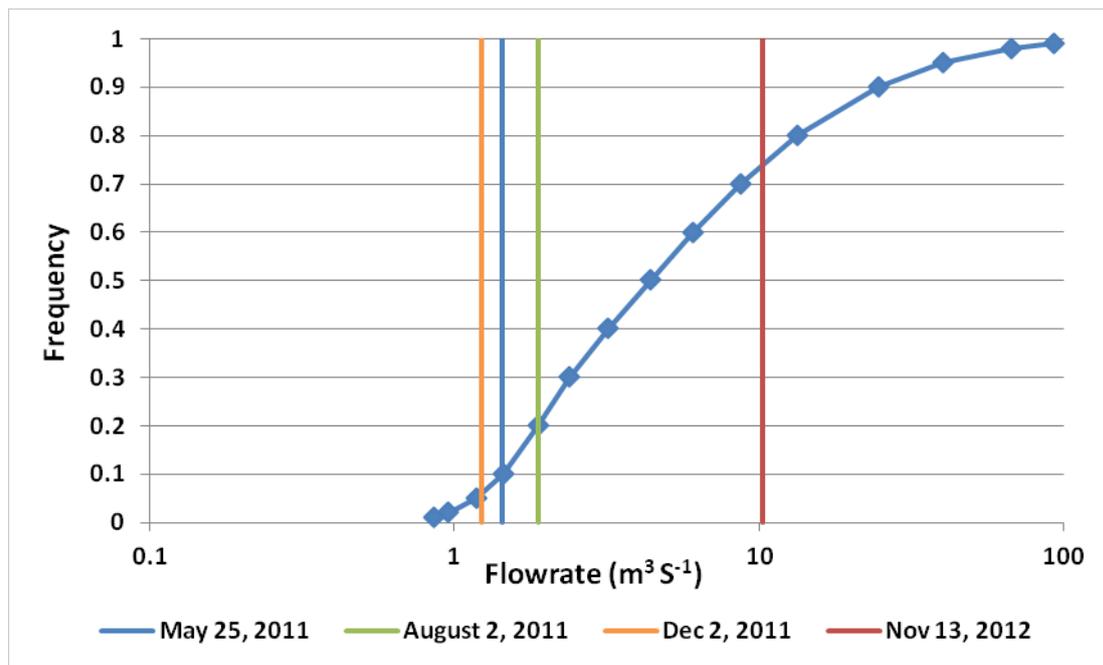


Figure III.II.8 : Duration curve of daily flow (for 18112 days) in Pulligny and the flow rates during the sampling campaigns.

In 2011 under low flow conditions, the concentration of N-NO_3^- rapidly increases (Figure III.II.9) when the Madon River leaves the forest and begins to traverse cultivated areas. Downstream of Begnécourt, it subsequently decreases and stabilizes between 0.7 and 1.5 mg N L^{-1} . These values fall in the range observed by the Rhin-Meuse Water Agency. This difference in behavior with respect to DOC is due i) to the uptake of N-NO_3^- by vegetation (crops and forests) throughout the watershed, which limits its runoff and ii) to the uptake of N-NO_3^- by aquatic and riparian vegetation that directly consume nitrates in the water course, especially in May during the growing season. The low slope of the Madon River (< 0.16% between Void d'Escles and Pont-Saint-Vincent) favors meandering; its average sinuosity index is 1.5. However, the average sinuosity index in some zones is 2, such as between stations #5 and #8 or between stations #16 and #19. The width of the river increases from 10 m at Begnécourt to approximately 25 m at the junction with the Moselle River, which also increases the exchange surface with the hyporheic zone, where biofilm uses nutrients. High N-NO_3^- concentrations were detected along the river in winter 2012 with an average value of 4.9 mg N L^{-1} . The highest concentration (6.9 mg N L^{-1}) was observed at Bettoncourt (station #15). The difference in N-NO_3^- concentrations between the two winter campaigns (2011 and 2012) derives from rainy events prior to the campaign of 2012 compared with the campaign of 2011, which was performed after an extensive dry period (Baurès et al., 2013).

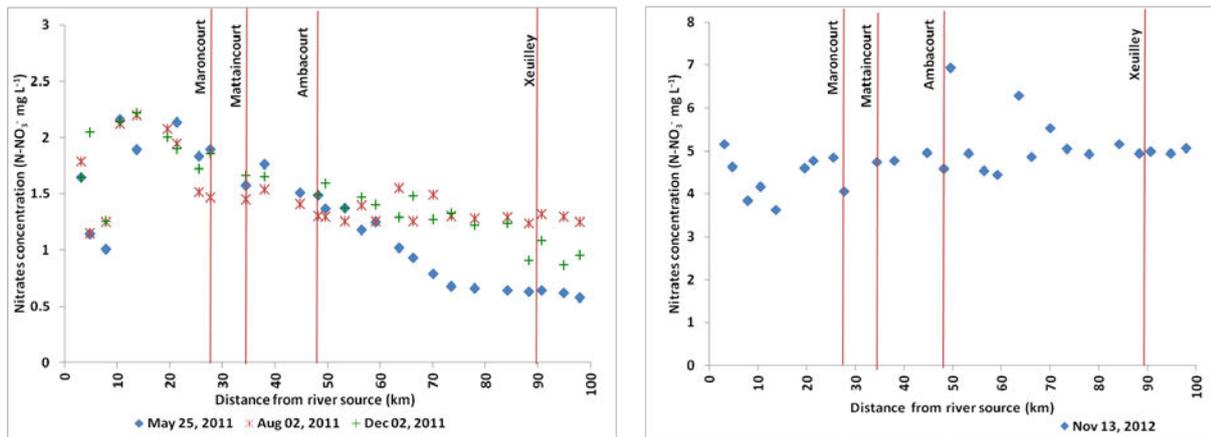


Figure III.II.9 : Variations in the nitrate concentrations for the four sampling campaigns.

Figure III.II.10 shows the average concentrations in Lerrain (station #28) for the period between April 27, 2011 and April 27, 2013. The average concentration of N-NH_4^+ in the first year was 0.6 mg N L^{-1} (ranged from 0.14 to 2.18 mg N L^{-1} with a standard deviation of 0.46 mg N L^{-1}) and the average concentration of N-NH_4^+ in the second year was 0.3 mg N L^{-1} (ranged from 0.03 to 0.67 mg N L^{-1} with a standard deviation of 0.18 mg N L^{-1}). The sharp increases observed in the first year correspond with rainfall events and reflect malfunctions in the wastewater collection and treatment systems upstream of the sampling point. The average concentration of DOC in the first year was 4.8 mg C L^{-1} (ranged from 1.9 to 11.5 mg C L^{-1} with a standard deviation of 2.1 mg C L^{-1}) and the average concentration of DOC in the second year was 4.2 mg C L^{-1} (ranging from 2.1 to 7.9 mg C L^{-1} with a standard deviation of 1.4 mg C L^{-1}). Nitrate concentrations showed temporal variations (seasonal and annual). The average nitrate concentration in the first year was 1.6 mg N L^{-1} (ranging from 0.6 to 3.5 mg N L^{-1} with a standard deviation of 0.7 mg N L^{-1}) and the average nitrate concentration in the second year was 2 mg N L^{-1} (ranged from 0.9 to 4.7 mg N L^{-1} with a standard deviation of 0.7 mg N L^{-1}). An increase in nitrate concentrations was observed in the second year of sampling. At the seasonal level, the highest concentrations were always detected in winter after the first rainfall event. This increase in winter is caused by runoff from agricultural surfaces when labile nitrogen is no longer immobilized by vegetation (Cheung et al., 2003; Nicolau et al., 2006; Mendiguchia et al., 2007).

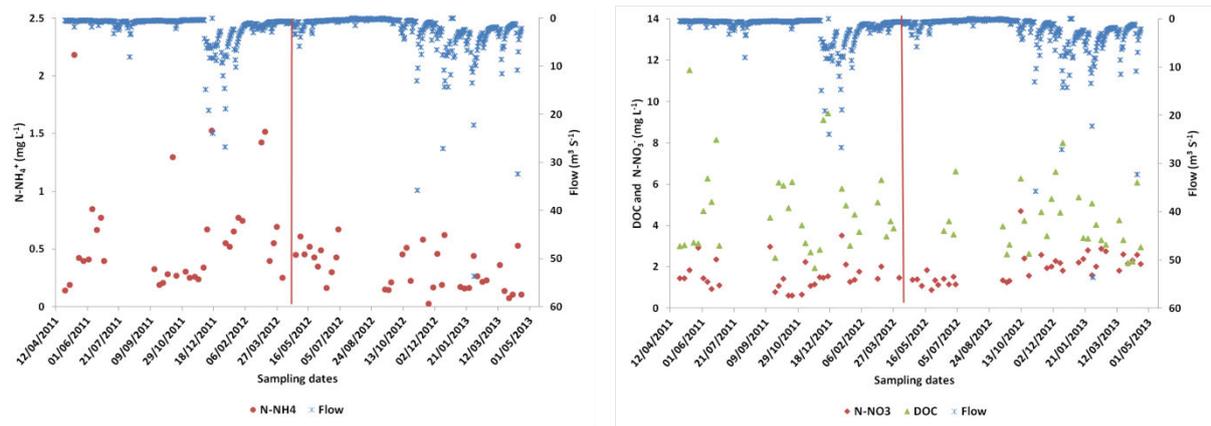


Figure III.II.10 : Concentrations of $N-NH_4^+$, DOC and $N-NO_3^-$ at Lerrain in function of the sampling dates.

III.II.3.3. Fluxes

The historical nutrient fluxes (DOC in kg C/day, $N-NH_4^+$ in kg N/day and $N-NO_3^-$ in kg N/day) for two stations (Mattaincourt (station #20) and Xeuilley (station #2)) are shown in Figure III.II.11. These fluxes were calculated from nutrient concentrations provided by the Rhin-Meuse Water Agency and Madon River flow rates (at Mirecourt and Pulligny) obtained from the HYDRO database.

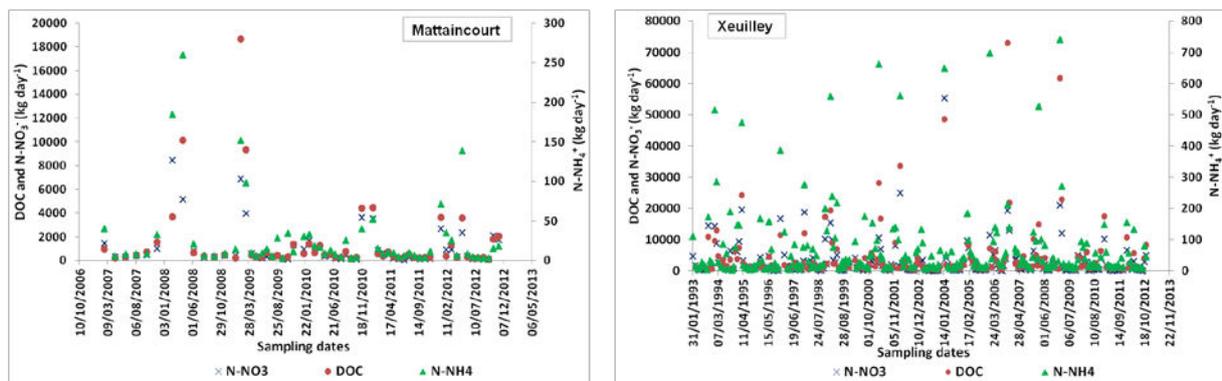


Figure III.II.11 : Historical pollution fluxes (DOC (kg C d-1), $N-NH_4^+$ (kg N d-1) and $N-NO_3^-$ (kg N d-1)) over time for two stations.

These data formed the basis of the comparison of the DOC, $N-NH_4^+$ and $N-NO_3^-$ fluxes that were calculated for the four sampling campaigns along the river (Figure III.II.12). The DOC flux increases from upstream to downstream for all samples but with a strong seasonal variation. The lowest DOC flux was measured in winter 2011 (274 kg C d⁻¹ near confluence with Moselle). Conversely, the highest DOC flux (5514 kg C d⁻¹ near the confluence with the Moselle River) was measured in winter 2012. In summer and spring 2011, the DOC fluxes near

the confluence with the Moselle were 1056 and 735 kg C d⁻¹, respectively. This seasonal variability of the DOC flux is explained by the hydro-climatic conditions that significantly influence the production of DOC in the soil and its transport to the river (Hope et al., 1994; Laudon et al., 2004). The N-NH₄⁺ flux showed a strong spatio-temporal variation. Generally, the highest fluxes were detected downstream. The seasonal variation in the N-NH₄⁺ flux showed the lowest values in winter 2011 (7 kg N d⁻¹ downstream). The highest values were observed in spring 2011 and winter 2012 (237 and 806 kg N d⁻¹, respectively, near the confluence with the Moselle). In summer 2011, the N-NH₄⁺ flux downstream was 35 kg N d⁻¹. These spatial and temporal variations in N-NH₄⁺ flux are attributed to the fact that N-NH₄⁺ can be converted into nitrite (NO₂⁻) and nitrate (NO₃⁻). The increase in N-NH₄⁺ flux in winter 2012 may be attributed to untreated domestic sewage in the villages and some farm wastes. Temperature is also likely to favor nitrification in spring and summer and uptake by algae.

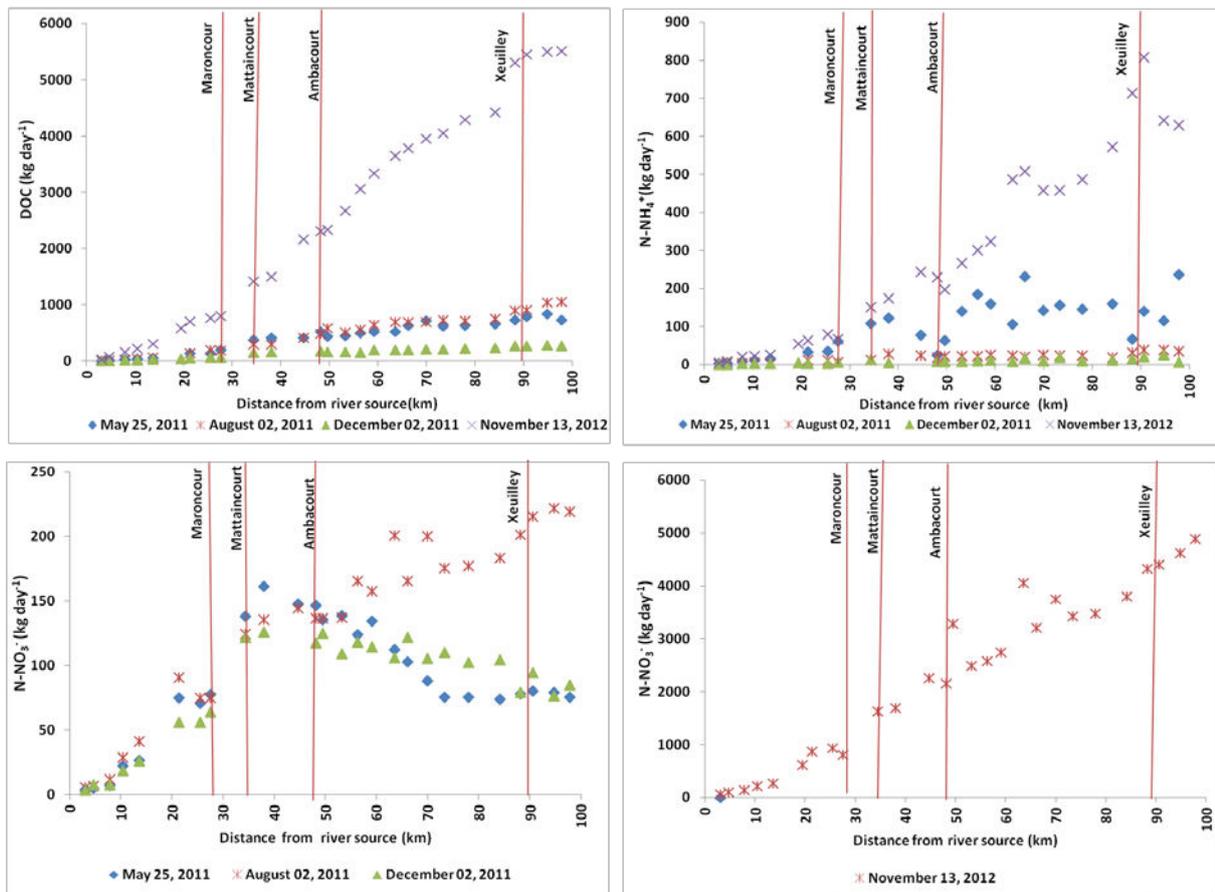


Figure III.II.12 : DOC, N-NH₄⁺ and N-NO₃⁻ fluxes for the four sampling campaigns along the Madon River.

The N-NO₃⁻ fluxes showed a different trend. In 2011, the N-NO₃⁻ flux was significantly lower (between 85 and 220 kg N d⁻¹ near the confluence with the Moselle) than the N-NO₃⁻ flux in winter 2012 (4891 kg N d⁻¹). In spring and winter 2011 the N-NO₃⁻ flux increased along the river until Battexey (station #13) (135 kg N d⁻¹), then decreased and stabilized at 75 kg N d⁻¹ at the confluence with the Moselle River. A different behavior was observed in summer 2011: although the N-NO₃⁻ concentration decreased downstream of Begnécourt, its flux increased. The nitrates flux is globally synchronized with the flow rate of the river, which is linked to rainfall and runoff: the runoff influences nitrate transport as a result of the high solubility of the NO₃⁻ ion; therefore, its capacity to be released into the leaching water is also influenced (Betton et al., 1991; Pionke et al., 1999). This finding explains why the N-NO₃⁻ flux was higher during the winter 2012 campaign.

A comparison of the nutrient fluxes at Xeuilley (station # 2) for all sampling campaigns with statistical values of nutrient fluxes (Table III.II.1) indicates that N-NO₃⁻ fluxes were close to the first quartile during all sampling campaigns. Only the sampling on November 13, 2012 passed to the third quartile. DOC fluxes were in the first quartile during all sampling campaigns. Only the sampling campaign of winter 2012 passed to the third quartile. N-NH₄⁺ fluxes for all sampling campaigns were always in the third quartile area, with the exception of the sampling campaign of winter 2011, which fell in the first quartile.

Table III.II.1 : Statistics of pollutant fluxes at Xeuilley between 2003 and 2012.

Xeuilley (Station #2)	Winter			Summer		
	N-NO ₃ ⁻ (kg N d ⁻¹)	DOC (kg C d ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (kg N d ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (kg N d ⁻¹)	DOC (kg C d ⁻¹)	NH ₄ ⁺ (kg N d ⁻¹)
1st quartile	1,192	968	25	155	537	9
2 nd quartile	2,673	1,942	62	336	876	15
3rd quartile	6,200	6,368	142	1,045	1,423	30
Average	4,973	6,336	124	898	1,405	29
Standard deviation	6,986	11499	165	1307	1843	37
Max	55,266	72,973	740	6,917	16,708	217

Figure III.II.13 shows the average fluxes of N-NH_4^+ , DOC and N-NO_3^- for the Lerrain samples. The N-NH_4^+ average flux is highly variable. The higher N-NH_4^+ fluxes in the river were detected in December (with maximum fluxes of 209 and 286 kg N d^{-1} in the first year and second year, respectively, of sampling). The average N-NH_4^+ fluxes in the first year and second year are approximately 24 and 25 kg N d^{-1} , respectively. A reasonable correlation between the N-NH_4^+ flux and the river flow rate is demonstrated by a correlation coefficient (r^2) of 0.60.

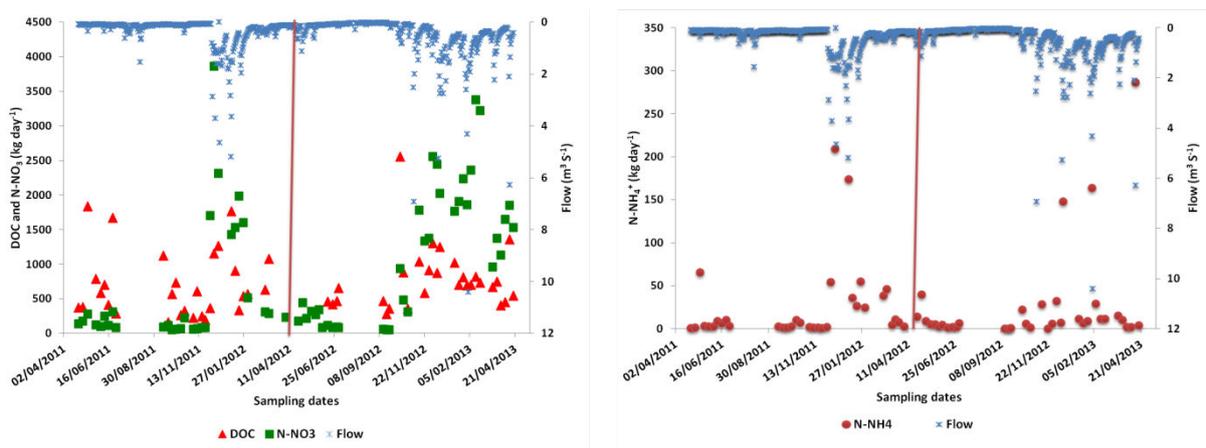


Figure III.II.13 : Fluxes of N-NH_4^+ , DOC and N-NO_3^- at Lerrain for the sampling dates.

The DOC flux for the first year ranges from 163 kg C d^{-1} to 1839 kg C d^{-1} with an average of 693 kg C d^{-1} ; the DOC flux for the second year ranges from 281 kg C d^{-1} to 2555 kg C d^{-1} with an average of 777 kg C d^{-1} . The DOC flux correlates with the river flow rate ($r^2 = 0.65$). High DOC fluxes were observed during the winter. An increase in the DOC flux during the second year was identified. The N-NO_3^- average flux was 594 (ranged from 50 to 3681 kg N d^{-1}) and 1160 (ranged from 52 to 3379 kg N d^{-1}) during the first year and second year, respectively. The N-NO_3^- flux was larger during the second year: the high flow season was longer in 2012 than in 2013, which resulted in a greater amount of runoff from cropland (runoff that contains fertilizers) (Thevenon et al., 2013).

III.II.4. Conclusion

Sampling campaigns performed along the Madon River and assistance from a participatory research project enabled the examination of the variation in the pollution along a river (Madon), especially with regard to pollution associated with agricultural activities (N-NO_3^-) and discharges of untreated sewage (N-NH_4^+). A method to calculate nutrient flows at each sampling point along the river was developed by combining GIS data on the subwatershed at

each sampling point and measured flow rates at specific gauging stations. Excellent mapping of the nutrients fluxes is possible: it helps explain the metabolism of the river for localized zones, in which restoration and agricultural drainage control can increase nutrient removal and limit nutrient export from a given watershed. The flux calculation method can be extended to other rivers if gauging stations are available.

III.III. Caractérisation spectrophotométrique de la matière organique dissoute dans un bassin versant rural: exemple du Madon (N-E France).

Cette section est basée sur un manuscrit en cours de soumission

Spectrophotometric characterization of dissolved organic matter in a rural watershed: example of the Madon river (N-E France). (auteurs : Assaad, A., Pontvianne, S., Corriou, J.P., Pons, M.-N.)

Au cours de ces dernières années, une tendance à l'augmentation des concentrations de carbone organique dissous (COD) est observée dans un certain nombre de rivières et de lacs en Europe. Cette augmentation réduit la qualité des milieux aquatiques. Les méthodes spectrophotométriques ont été proposées pour caractériser la matière organique dans les eaux douces. Les spectroscopies UV-Vis et de fluorescence synchrone ont été utilisées dans notre étude afin de caractériser les matières organiques dissoutes le long d'une rivière rurale (Madon). Afin d'analyser les spectres UV-visible, le maximum de la seconde dérivée à 225 nm (lié aux nitrates) et l'indice spécifique de l'absorbance à 254 nm (SUVA₂₅₄) (en rapport avec la nature de la matière organique) ont été calculés. Les spectres de fluorescence synchrone avec une différence de 50 nm entre la longueur d'onde d'excitation et d'émission ont montré des variations spatiales et temporelles de la nature du carbone organique dissous. Deux méthodes ont été utilisées pour analyser et comparer les spectres de fluorescence synchrone. La première est basée sur la décomposition du spectre synchrone en fonctions de Gauss afin d'en extraire les concentrations de « pseudo-composés », pouvant regrouper plusieurs fluorophores ayant les mêmes propriétés et la seconde sur Analyse en Composantes Principales, appliqué de façon globale aux spectres synchrones.

III.III.1. Introduction

The directive of 23 October 2000 adopted by the Council and the European Parliament established a framework for the management and protection of water in major river basins at European level (Directive 2000/60/EC). This Directive plays a strategic role in the water politics. It sets ambitious goals for the preservation and restoration of rivers in Europe. These rivers receive different pollutants related to economic activities of communities settled along their banks (Gotz et al, 1998; Wolska et al, 2003; Chau et al, 2006; Claver et al, 2006;

Mendiguchia et al, 2007). In aquatic environments, a part of the organic matter comes from domestic, agricultural and industrial runoff (Peuravuori and Pihlaja, 2007). During the last twenty years, an increasing trend in dissolved organic carbon (DOC) concentrations has been observed in a number of rivers and lakes in Europe (Monteith and Evans, 2000; Freeman et al, 2001; Jardé et al, 2006). The increase of DOC, and more generally of DOM (dissolved organic matter) reduces the quality of the aquatic environment by several ways: i) biologically, by affecting the oxygen supply of aquatic environment, ii) chemically, by stabilizing the presence of metallic and organic micropollutants in solution, (iii) physically, by modifying the optical properties of aquatic environment (Matilainan et al, 2010). DOM is also known to affect the quality of drinking water produced from surface water by the possible formation of TMA during treatment (Selbes et al, 2013). Autochthonous DOM is the result of the decomposition of plant and animal biomass present in the water bodies (phytoplankton, zooplankton, macrophytes ...) or of their metabolic activity. Allochthonous DOM comes from the watershed (runoff from soils, with anthropogenic urban and industrial discharges) (Pernet-Coudrier et al, 2008; Yan et al, 2012). Assessing the characteristics of DOM is not easy due to its wide origin. Optical methods, which have the advantage to be rapid and environmentally friendly, have been proposed to characterize the organic matter in freshwater and marine environments.

The most common applications of absorption spectrophotometry in the UV-visible range are quantitative analysis of known substances (pure and in mixture). However aquatic samples do not generally exhibit very well defined absorption bands. Absorbance at different wavelengths (254 nm (Gou et al, 2011), 280 nm (Chin et al, 1994) or 375 nm (Yan et al, 2013)) are indeed often used but global indices based on ratio of absorbances at different wavelengths have also been proposed to estimate the aromaticity (Weishaar et al, 2003) or the molecular weight (De Haan et De Boer, 1987) of DOM. UV-visible spectra are also sensitive to non-organic species and the region around 225 nm is related to light absorption by nitrates (Ferree and Shannon, 2001).

Fluorescence spectroscopy has been also extensively used in recent decades for the analysis of DOM, fluorescent fractions providing information on water quality. The main fractions which have been identified are: tryptophan-like and tyrosine-like as indicators of microbial activity, either natural or from anthropogenic origin (urine) and humic-like fluorescence from autochthonous and allochthonous sources (Cobble, 1996; Baker et al, 2001; Hudson et al, 2007). Synchronous fluorescence spectra (SFS), with a constant difference between excitation and emission wavelengths provide better resolved fluorescence peaks than an emission spectrum or an emission-excitation matrix. Synchronous spectra are easy to obtain and practical to

manipulate (Ahmad and Reynolds, 1995; Pons et al, 2004). A first approach to extract quantitative information out of them is i) to assume that the SFS of a single fluorophore can be represented by a mathematical function (Hixon and Reshetnyak, 2009) such as a Gauss function and ii) to decompose the mixture spectrum into a number of Gauss functions, i.e. fluorophores by deconvolution of their spectra (Djikanović et al., 2007). A second approach is to apply a principal component analysis (Barker et al, 2009; Guo et al, 2013) in which no assumption on the mathematical representation of a SFS has to be made.

The goal of this study is to combine UV–visible and synchronous fluorescence spectroscopy to detect the influence of different types of anthropogenic activities (domestic, agricultural, industrial) in a rural watershed (Madon River in the North-East of France) in DOM characteristics. There is concern about the groundwater availability as drinking water resource for the inhabitants of this watershed. The switching to surface water will require an improvement of the river quality.

III.III.2. Materials and methods

III.III.2.1 Watershed description

The Madon River is a 97 km long river, whose source is located in the Vosges Mountains. It joins the Moselle River, a Rhine tributary, in Pont-Saint-Vincent southwest of Nancy. The Madon watershed covers an area of about 50 km by 20 km (1032 km²) located south of Nancy in the departments of Vosges and Meurthe-et-Moselle. Its two main tributaries are the Brénon River and the Gitte River. In terms of lithology there is a strong dichotomy between the upper part of the watershed (Triassic marly limestone that makes generally soil impermeable and prompt to brutal hydrological responses) and the lower part (downstream of Mirecourt) where, in contact with Liassic limestone of Lorraine plateau, infiltration is more important. The river flows through a series of villages and small towns (the largest is Mirecourt with 6,000 inhabitants) in a landscape devoted to polyculture (cattle raising and crops). The total population is about 20,000 inhabitants. The average distribution of land use is as follows: crop land = 41.7 %, grassland = 35%, forests = 20%, artificial areas = 3.5%, and the rest being occupied by wetlands and surface water (<0.8 %). The main crops are rapeseed, wheat, barley and maize (silage for cattle). This rather strong presence of grasslands is linked with the presence of livestock in the watershed, especially in its upstream part (Figure III.III.1).

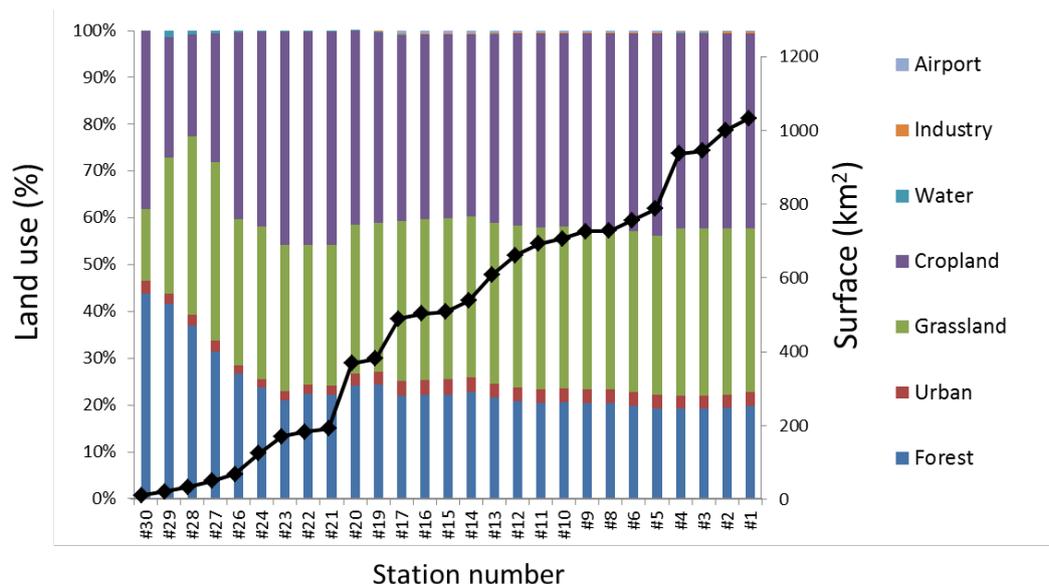


Figure III.III.1 : Variation of land use and watershed surface from the source (station #30) to the junction with the Moselle River (station #1).

III.III.2.2. Analytical methods

The samples were collected along the Madon River from bridges. Thirty stations were used between the source and the junction with the Moselle River. All samples were stored in clean polyethylene bottles and quickly transported to the laboratory in the dark where they were kept at 4°C in the dark until analysis. The samples were filtrated (10 µm then 0.45µm pore size) before analysis. DOC was measured on a VCHS instrument (Shimadzu, Noisiel, France). Major ions, including nitrates, were analyzed by ion chromatography (Dionex, ThermoElectron SAS, Courtaboeuf, France). UV-visible spectra were collected on an Anthelie Light spectrophotometer (Secomam, Domont, France) using a quartz cuvette (path length = 1 cm) in the range 200-600 nm. Ultra-pure water was used for the blank. For fluorescence a F-2500 (Hitachi, Krefeld, Germany) fluorometer was used. Excitation-emission matrices were built from series of emission spectra collected for excitation wavelengths varying between 230 nm and 450 nm, with a step size of 5 nm. Synchronous fluorescence spectra were collected in the excitation wavelength range of 230–600 nm with a difference of 50 nm (SF50) between excitation and emission using PPMA cuvettes (Fisher Scientific, Illkirch, France). The photomultiplier voltage was set at 700 V. The scanning speed was 300 nm/min and the excitation and emission slits were fixed at 2.5 nm. The device stability was checked by measurement of the Raman peak and a synchronous spectrum of ultra-pure water (Lawaetz and

Stedmon, 2009). Historical data on the quality of Madon River come from the Rhin-Meuse Water Information System (<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/>).

III.III.2.3. SF50 decomposition

In this approach, the synchronous fluorescence spectrum, $f(\lambda)$, of any single substance is supposed to have a Gauss shape, defined by three parameters (a = height, b = position of the centre of the peak and c related to the peak width):

$$f(\lambda) = a \cdot e^{-\frac{(\lambda-b)^2}{2c^2}}$$

An optimization method, embedded in a Fortran code and based on sequential quadratic programming (Schittkowski, 1986) has been used to find the parameters of the different peaks in synchronous spectra.

III.III.2.4. Principal components analysis (PCA)

The central idea of PCA is to reduce the dimensionality of a data set consisting of a large number of interrelated variables, while retaining as much as possible of the variation present in the data set. This is achieved by transforming the initial dataset into a new set of variables, the principal components (PCs), which are uncorrelated, and which are ordered so that the first few retain most of the variation present in all of the original variables (Esbensen et Geladi, 2009). In our study, PCA is used to identify the principal components that can be interpreted as ‘typical’ spectra that permit the identification groups of substances (Barker et al, 2009). PCA was performed using Scilab software (Scilab-5.4.1, INRIA, France).

III.III.3. Results and discussion

III.III.3.1. UV-visible spectrum

UV-visible spectra for all sampling campaigns organized between May, 2010 and June, 2013 along Madon River showed spatial and temporal variations. **Figure III.III.2** shows the variation of DOC and A_{254} for four sampling campaigns. Both parameters increase as soon as the river is leaving the forest where it has its source. The peaks seen at Escles (station #29, 5 km downstream from the source) can be related to a high cattle density and correspond to a peak in the proportion of grassland. Downstream of station #23, the land use characteristics are stable but the size of the watershed increases steadily.

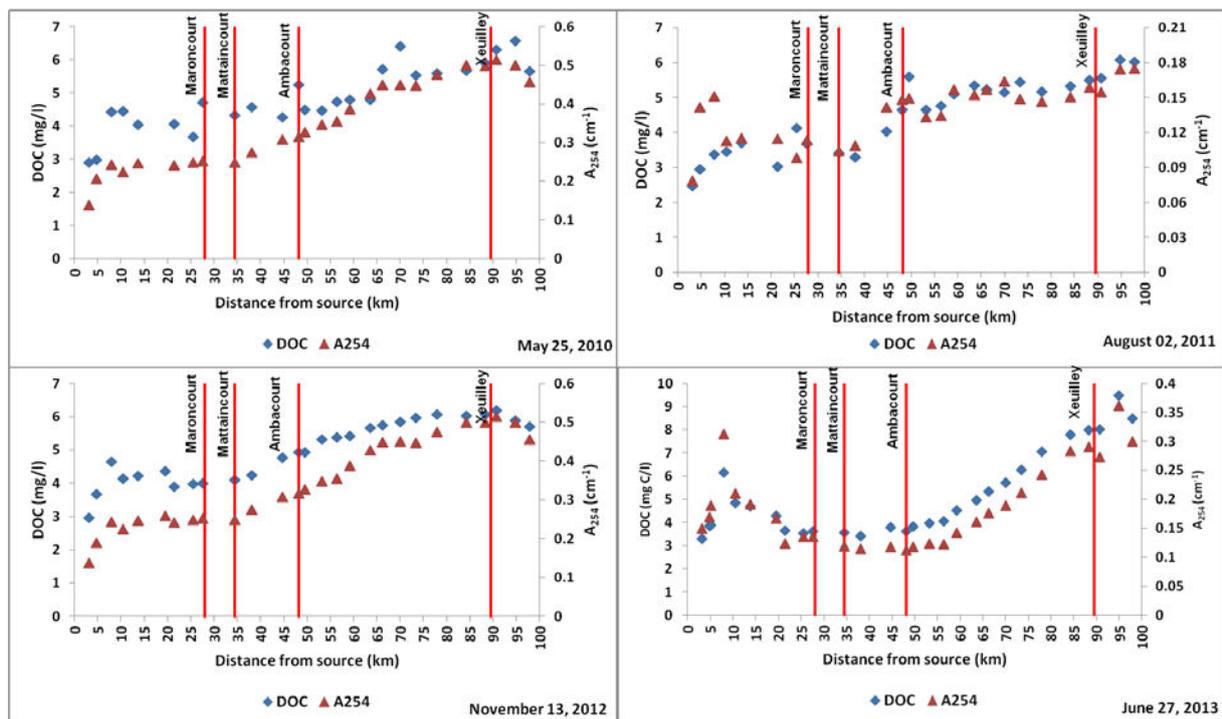


Figure III.III.2 : Variation of absorbance at 254nm and DOC mg/l along Madon river for four sampling campaigns.

A good correlation was found between the DOC concentration and the absorbance at 254 nm for most of the sampling campaigns (Table III.III.1), but the slope of the correlation is different from a sampling campaign to another, which leads us to hypothesize that the nature of the DOC could be changing with time. The specific absorbance at 254 nm ($SUVA_{254} = A_{254} \text{ (m}^{-1}\text{)}/\text{mg C L}^{-1}$) is typically used as an index of DOC aromaticity (Croué et al, 2000; Pernet-Coudrier et al 2011). $SUVA_{254}$ can too describe the source of DOC in runoff during the course of a storm event, which in turn can be useful in determining the flow path of runoff (Dutta et al, 2012). Generally, water with $SUVA_{254} > 5$ is considered to have a humic character and water with $SUVA_{254} < 2-2.5$ is considered to have a non-humic character (Edzwald, 2011). Figure III.III.3 shows the variation of $SUVA_{254}$ along the river for all sampling campaigns.

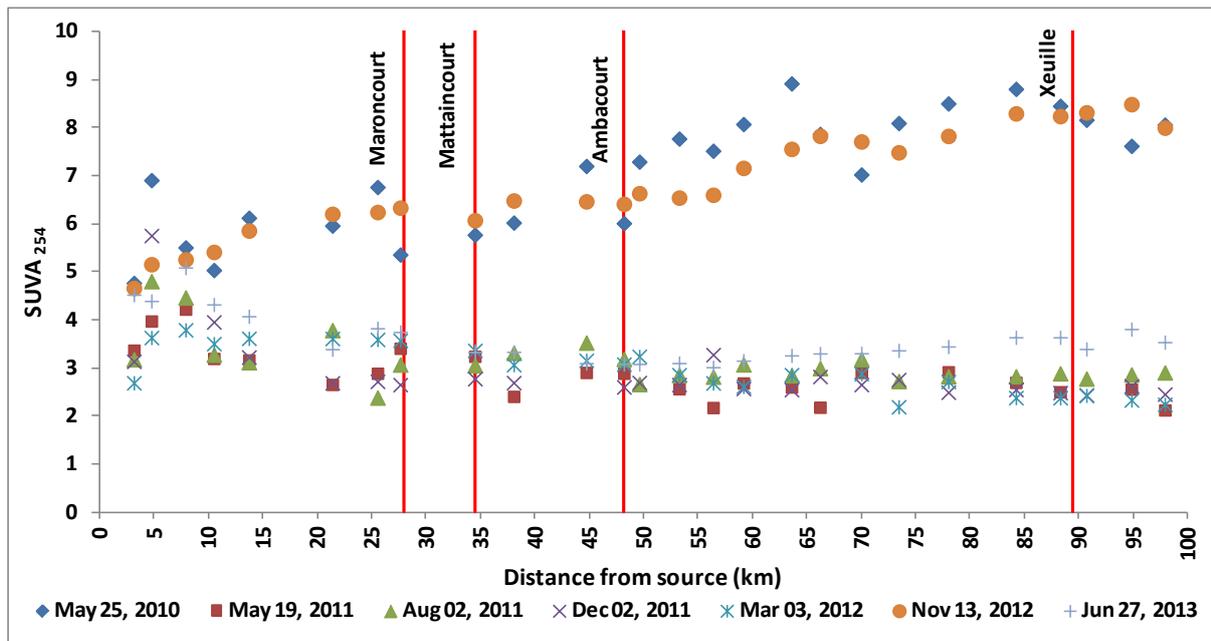


Figure III.III.3 : $SUVA_{254}$ variation along Madon River for all sampling campaigns.

Two distinct behaviors are seen: during the May 2010 and November 2012 sampling campaigns $SUVA_{254}$ increased along the river with values larger than 5, indicating increasing terrestrial contributions along of the river. These campaigns were done under very different flowrates: if the terrestrial contribution of the November 2012 campaign could be understood by high runoff from agricultural soil after heavy rains, it is not the case for the May 2010 campaign for which no rain was registered during the previous week. The second behavior was found for all other sampling campaigns with a peak at Escles, corresponding to the peak in DOC and A_{254} . Further downstream $SUVA_{254}$ decreased and stabilized between (3 and 4) until the junction with the Moselle River. This difference in behavior and values of $SUVA_{254}$ shows a significant change in the character of the organic matrix in the Madon River. The ratio of absorption at 250 to 365 nm (called E2 / E3) (Figure III.III.4) was used to track changes in the relative size of DOM molecules. As molecular size increases, the ratio (E2 / E3) decreases because of stronger light absorption by high-molecular-weight CDOM at longer wavelengths (De Haan et De Boer, 1987; Peuvauori et Pihlaja, 1997). The behavior of this ratio varied depending upon the campaign. On May 25, 2010, August 02, 2011, December 02, 2011 and June 27, 2013 the E2/E3 index increased along the river. Fluctuations were however observed during the campaign of August 02, 2011, with two peaks at Maroncourt (station # 21) and Bettencourt (station #15). In contrast, this index decreased along the Madon River during the sampling campaign of November 13, 2012 and was stable on March 03, 2012.

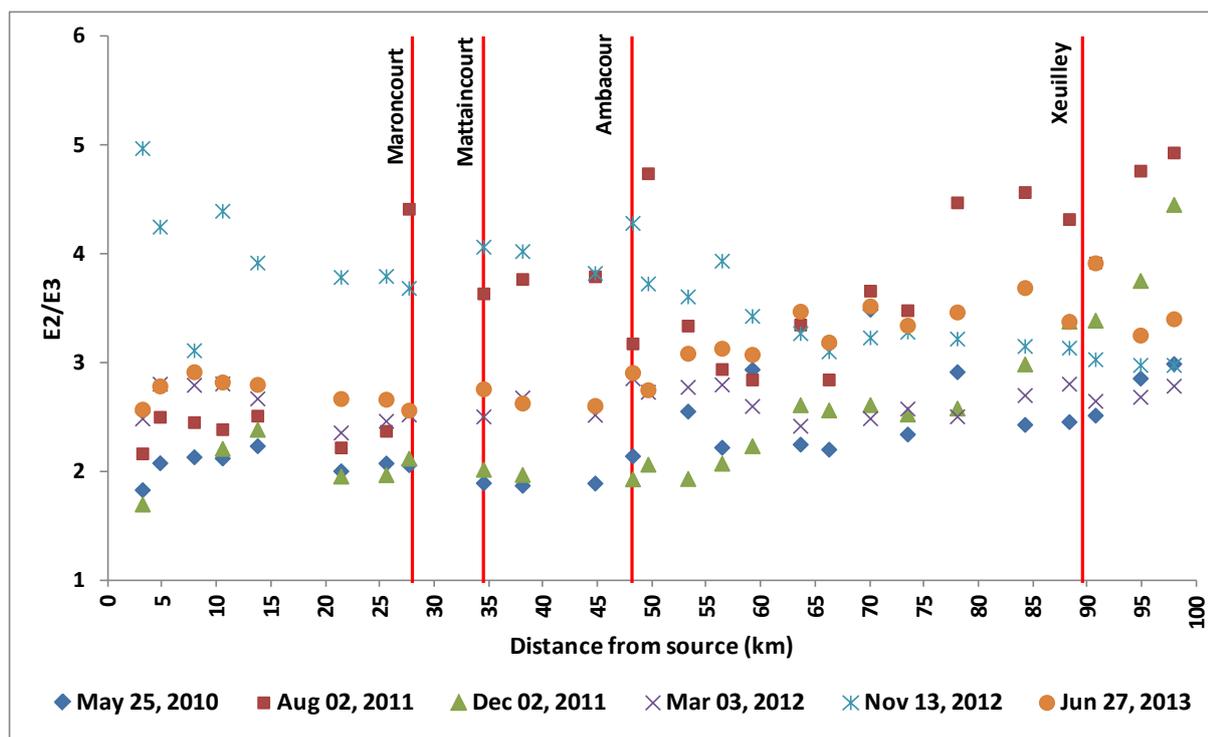


Figure III.III.4 : E2/E3 variation along Madon river for six sampling campaigns.

The nitrate concentration can be estimated from UV-visible spectra (Ferree and Shannon, 2001). Nitrate concentration is indeed proportional to the maximum of the second derivative of the spectrum between 210 and 250 nm.

Table III.III.1 : Summary of Flowrate, DOC, optical parameters and correlations found between these parameters which used to characterize the DOC in river samples for each sampling campaign.

Parameter	May 25, 2010	May 19, 2011	August 02, 2011	December 02, 2011	March 08, 2012	November 13, 2012	June 27, 2013
Flowrate (m ³ /s)	1.59	1.71	1.89	1.01	5.2	10.2	4.45
Frequency	12%	17%	20%	3%	55%	75%	50%
DOC	4.9 ($\sigma = 0.9$)	3.7 ($\sigma = 0.6$)	4.5 ($\sigma = 1$)	2.3 ($\sigma = 0.4$)	5.3 ($\sigma = 0.8$)	4.9 ($\sigma = 0.9$)	5.1 ($\sigma = 1.8$)
A ₂₅₄	0.4 ($\sigma = 0.1$)	0.1 ($\sigma = 0.02$)	0.1 ($\sigma = 0.02$)	0.1 ($\sigma = 0.01$)	0.1 ($\sigma = 0.04$)	0.3 ($\sigma = 0.1$)	0.2 ($\sigma = 0.07$)
A ₂₅₄ /DOC	R ² =0.81	R ² =0.35	R ² =0.66	R ² =0.56	R ² =0.68	R ² =0.94	R ² =0.86
SUVA ₂₅₄	7 ($\sigma = 1.2$)	2.9 ($\sigma = 0.5$)	3.1 ($\sigma = 0.5$)	2.9 ($\sigma = 0.7$)	3 ($\sigma = 0.5$)	6.8 ($\sigma = 1$)	3.6 ($\sigma = 0.5$)
E2/E3	2.3 ($\sigma = 0.4$)	2.9 ($\sigma = 0.9$)	3.5 ($\sigma = 0.9$)	2.5 ($\sigma = 0.7$)	2.6 ($\sigma = 0.2$)	3.6 ($\sigma = 0.5$)	3 ($\sigma = 0.4$)
Second derivative at A ₂₂₅ / Nitrates	R ² =0.70	R ² =0.98	R ² =0.93	R ² =0.71	R ² =0.93	R ² =0.70	R ² =0.90
T-F/H-F	1.4 ($\sigma = 0.5$)	0.8 ($\sigma = 0.2$)	0.7 ($\sigma = 0.1$)	0.9 ($\sigma = 0.08$)	0.9 ($\sigma = 0.1$)	0.6 ($\sigma = 0.08$)	0.9 ($\sigma = 0.1$)
DOC/Total fluorescence	R ² =0.46	R ² =0.58	R ² =0.80	R ² =0.68	R ² =0.77	R ² =0.89	R ² =0.97

Figure III.III.5 shows the variations of the second derivative of the UV-vis spectrum (observed at 225 nm) and the nitrates concentration measured by ion chromatography along the Madon River for two sampling campaigns. The coefficient of correlation varied between 0.7 and 0.98, with a coefficient of variability of 40% on the slope. These results confirm the idea of using the

second derivative from the absorbance at 225 nm to estimate the concentrations of nitrate in samples of surface water.

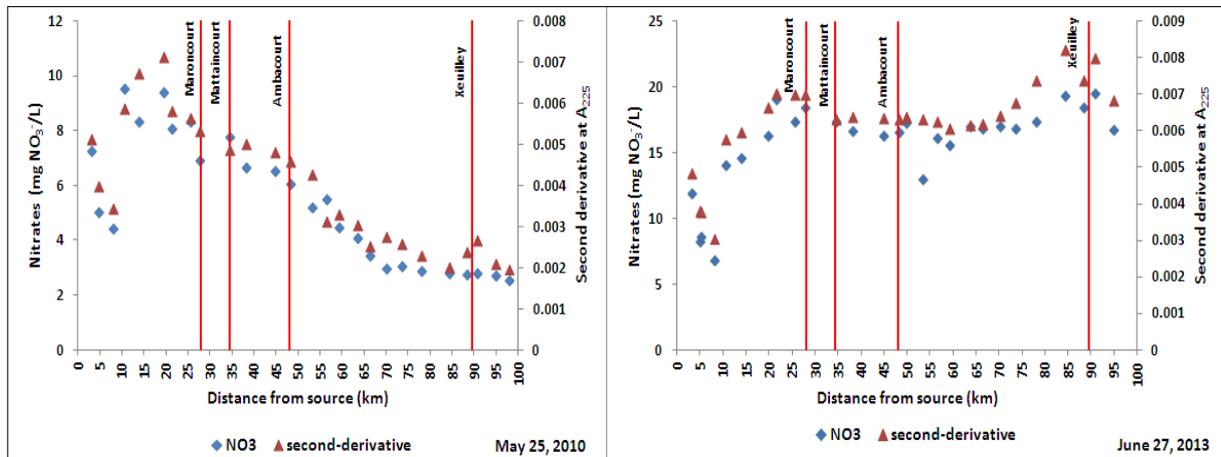


Figure III.III.5 : variation of the second derivative of the UV-vis spectrum (observed at 225 nm) and the nitrate concentration measured by ion chromatography along the Madon river for two sampling campaigns.

III.III.3.2 Synchronous fluorescence spectra

Figure III.III.6 shows the excitation-emission matrix (EEM) and a synchronous fluorescence spectrum (SF50) for the same sample (station #9). For the EEM, two “peaks” can be observed, which corresponds to the peaks A and C (humic substances) described by (Coble, 1996) and traces of T1 and T2 peaks (tryptophan-like substances) (Hudson et al, 2007). For SF50, two peaks can be distinguished: one at $\lambda_{ex} \approx 285\text{nm}$ (T-F peak related to tryptophan-like substances) and the other at $\lambda_{ex} \approx 355\text{ nm}$ (T-H peak related to humic substances) (Baker, 2002; Pons et al. 2011).

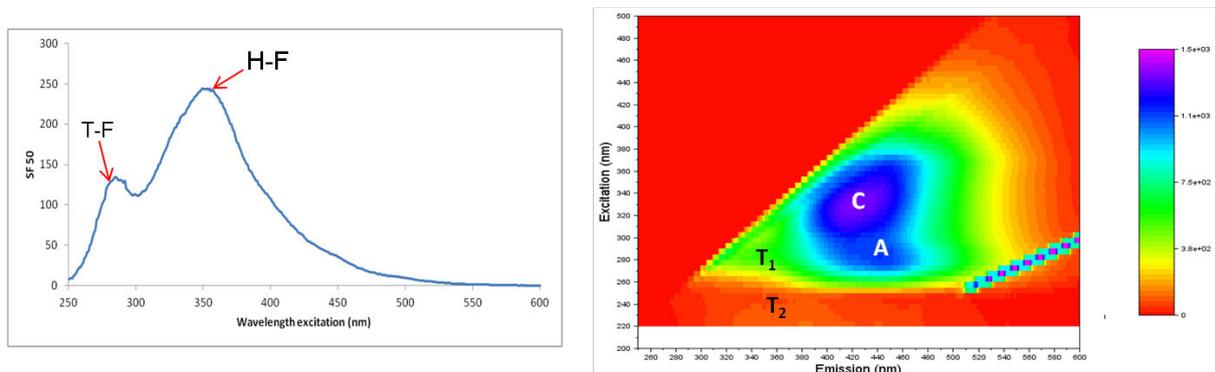


Figure III.III.6 : shows an excitation-emission matrix (EEM) and a synchronous fluorescence spectrum (SF50) for the same sample (station #9).

Series of synchronous fluorescence spectra obtained from DOM in river water samples are represented in (Figure III.III.7). Their overall shape is different from one sampling campaign to another. The T-F and H-F peaks are always present, although with different relative importance. The H-F peak was predominant during the November 13, 2012 campaign, whatever the station. On June 27, 2013, the T-F peak was predominant in some sample such as the one collected at station #2. For the campaign of May 2010, a third band appears ($\lambda_{exc} = 330$ nm) which became more important than the peak at $\lambda_{exc} = 355$ nm. This peak also corresponding to humic substances (Rodriguez et al., 2013): it can be assigned to humic-like substances of type C1, when the peak at $\lambda_{exc} = 355$ nm can be assigned to humic-like substances of type C2 (Henderson et al., 2007). Finally another peak is noticeable at $\lambda_{exc} = 500$ nm for spring campaigns: this peak was caused by chlorophyll linked to spring algal blooms (Proctor et Roesler, 2010). The ratio T-F / H-F was calculated for all sampling campaigns. This ratio gives a hint about the nature of the organic matter in the river. The highest value for this ratio was found in June 2013 (1.3 at station #2), where T-F dominates in this sampling campaign. For most of the campaigns majority of other sampling campaigns, the average of this ratio was 0.9.

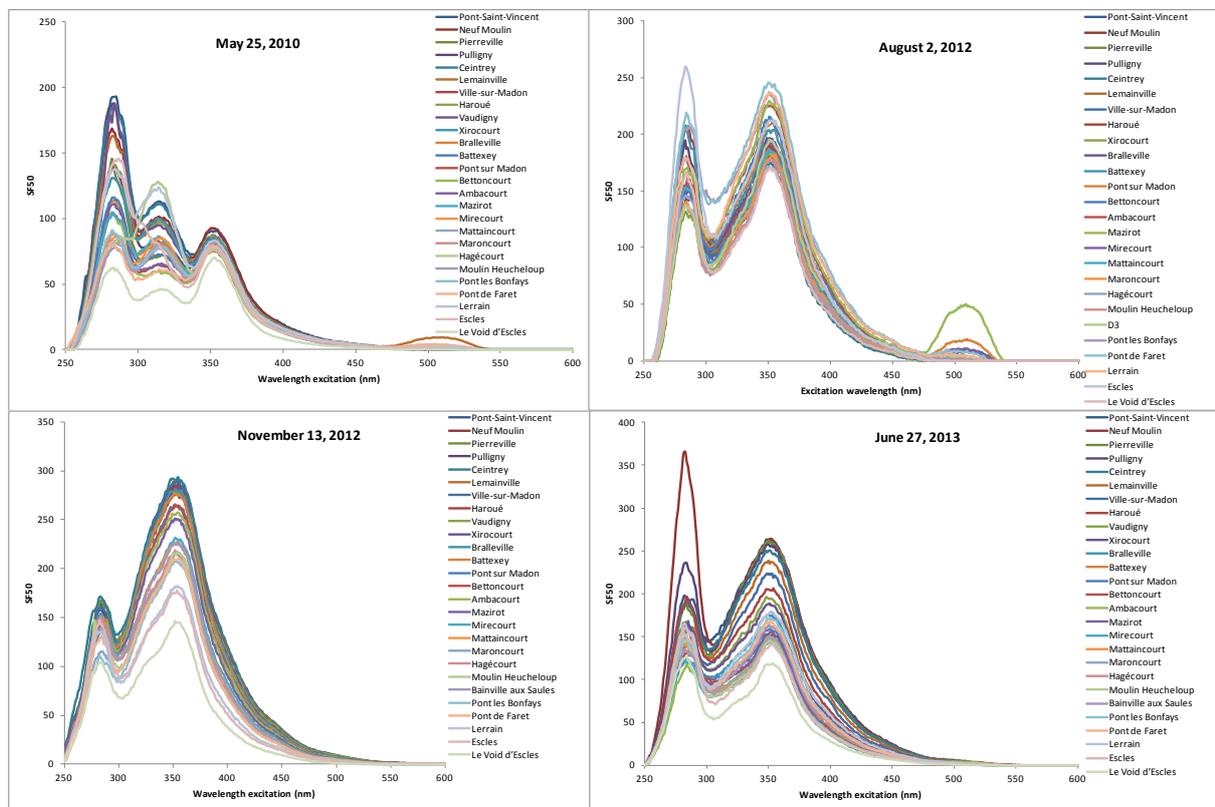


Figure III.III.7 : synchronous fluorescence spectra of four sampling campaigns along the Madon river.

Figure III.III.8 shows the variations of the total fluorescence and DOC along the Madon River for two sampling campaigns. Total fluorescence increased along the river. A peak was found upstream, near the station #28. The correlation coefficient between DOC and total fluorescence ranges between 0.46 and 0.97. This variation indicates that fluorescence is not directly related to C content or that part of the DOC is not fluorescing.

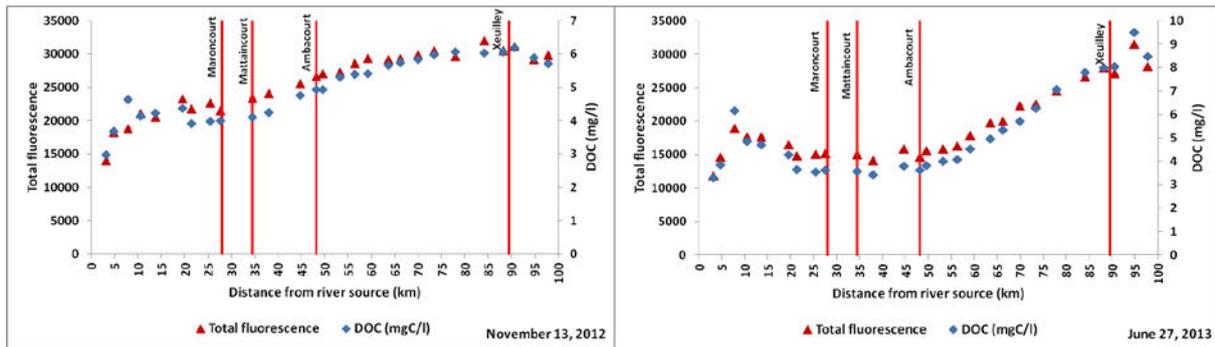


Figure III.III.8 : variation of the total fluorescence and DOC along the Madon river (for two sampling campaigns).

III.III.3.2. Decomposition in Gauss functions

Figure III.III.9 gives two examples of curve fitting using the decomposition in Gauss functions, assuming the presence of a maximal number of four fluorophores (B1, B2, B3 and B4). The average values of the wavelengths over the full set of 108 spectra used to build Figure 6 were: $\lambda_{B1}=282$ nm, $\lambda_{B2}=315$ nm, $\lambda_{B3}=349$ nm and $\lambda_{B4}=490$ nm, with a coefficient of variability < 2.5%. Fluorophore B1 is related to tryptophan-like DOM while the fluorophores B2 and B3 are related to humic-like DOM (type C1 and C2, respectively). Fluorophore B4 is related to chlorophyll substances.

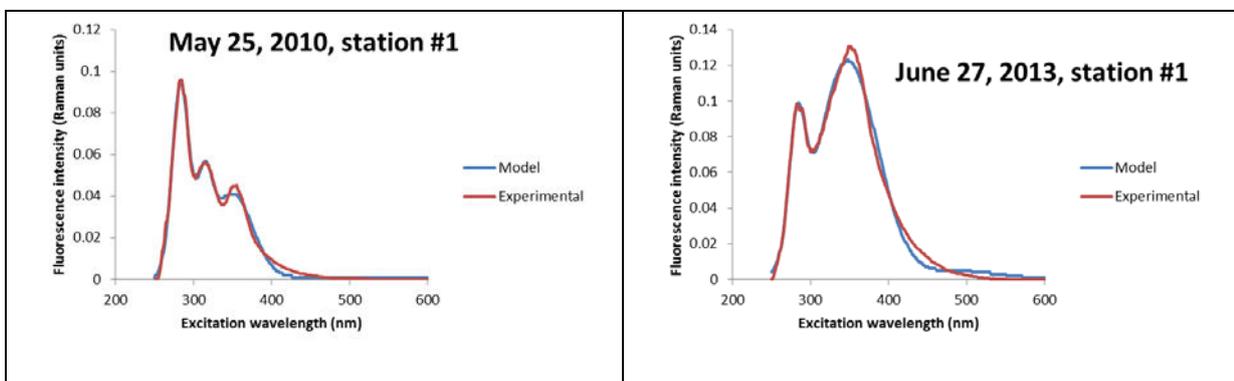


Figure III.III.9 : Examples of fluorescence peaks modeling by the decomposition in Gauss functions.

In order to better understand which kind of organic matter participates in DOC, the concentrations in (B1, B2, B3 and B4) versus of DOC are presented in (Figure III.III.10) for four sampling campaigns. For all campaigns, the highest coefficient of correlation was found between DOC and fluorophore B3 (0.84, 0.83, 0.94 and 0.97 in 2010, 2011, 2012 and 2013 respectively). Except on May 25, 2010, B3 is always predominant in terms of humic substances. For that specific campaign B2 and B3 have concentrations in the same order of magnitude, but no specific trend is observed for B2 along the river. There was a peak of B1 at the change of land use, near station #29 where grassland increased from 15% to 28%, and this peak is noticeable for each campaign. Although B1 could be related to the number of cattle heads or the number of inhabitants, there was a clear increase of B1 from upstream to downstream only on May 25, 2010. B4 concentration was constant along the river (mean = 0.001, $\sigma = 0.0006$). On August 02, 2011, fluorophore B2 was detected only upstream of station #14, but no specific reason could be found related to land use.

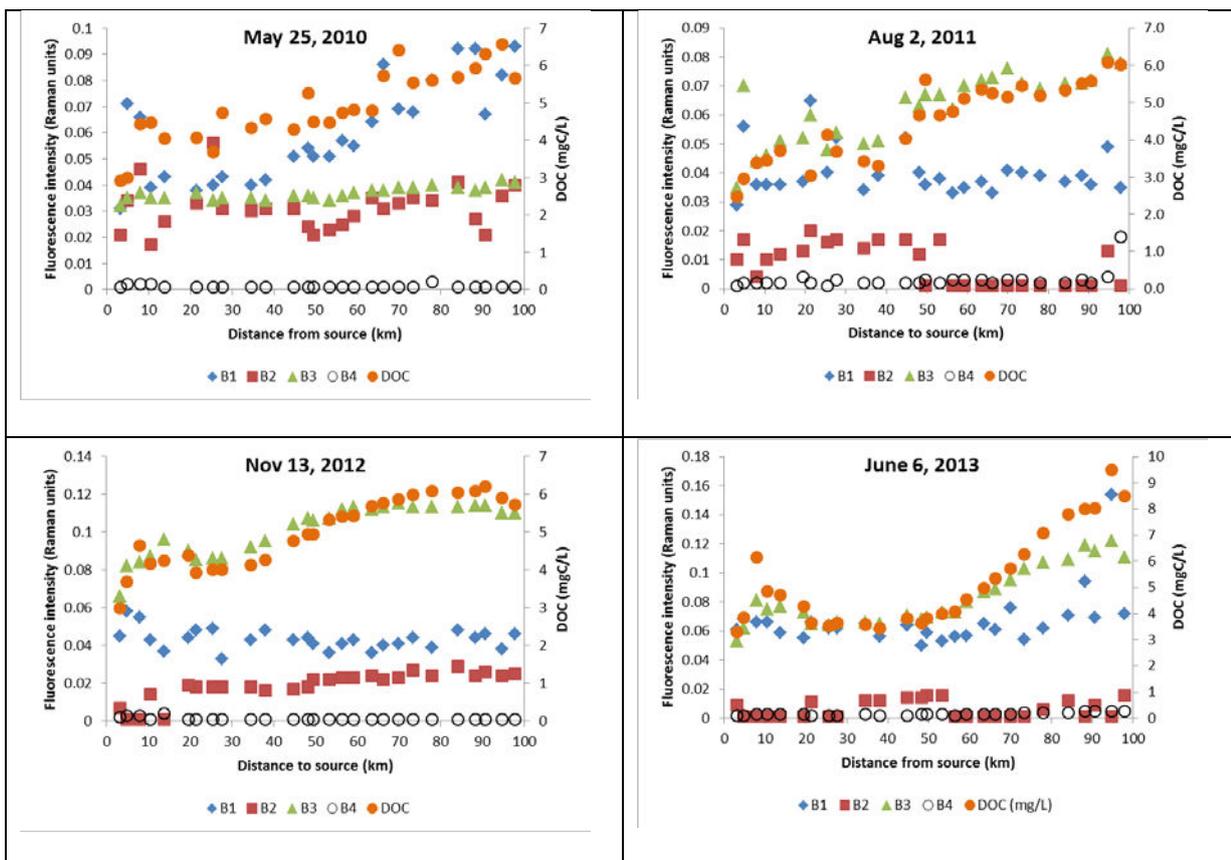


Figure III.III.10 : Peaks intensities B1, B2, B3 and B4 (extracted by the decomposition in Gauss functions) versus DOC (mg/l) for four sampling campaigns.

III.III.3.4. Principal Components Analysis

The aim of PCA is to consider globally the spectra, without assuming any specific shape for the single substance SF50. The PCA of all the SF50 spectra (for all sampling campaigns) yielded three PCs that account around 95% of the total variance, where 52 wavelengths were taken into account with a step of 5 nm (Figure III.III.11). The plots of PCA factor scores versus wavelength provide an indication of the spectral waveform of each PC and therefore identify the fluorophores that contribute to the variance in the spectral signals.

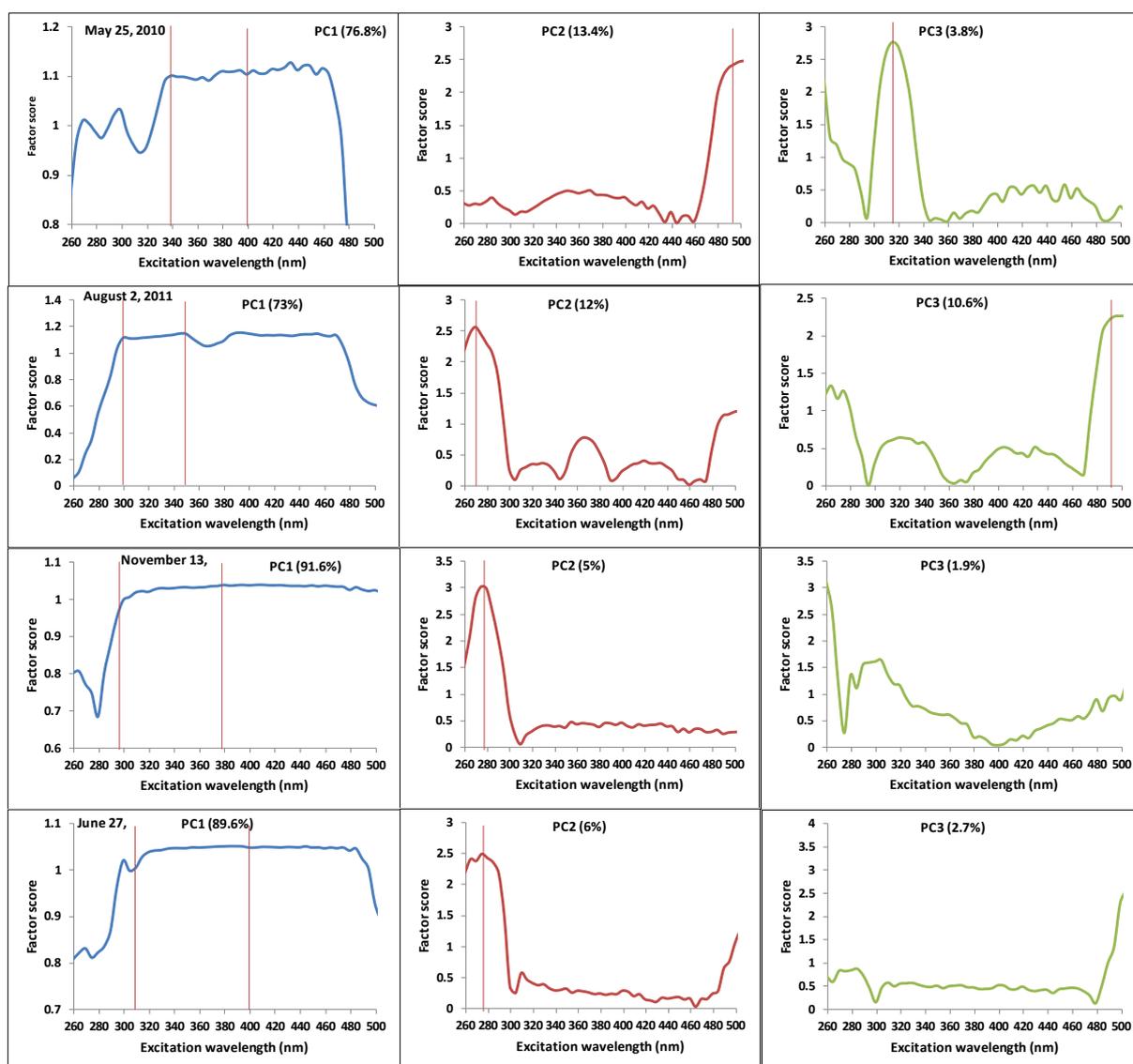


Figure III.III.11 : PCA factor scores versus spectral wavelength. These plots indicate which spectral shapes are associated with the variance in the overall signal, which is used to identify the fluorophores that contribute to the variance in the river water DOM.

The PCs loading of all samples from four sampling campaigns are plotted in [Figure III.III.12](#). These samples do not have a special tendency (in spatial and temporal level) as PCs values showed large variability during the same sampling campaign and from a sampling campaign to another. In May, 2010, PC1 (76.8%) is mostly related to several humic-like fluorophores in the range $\lambda_{ex} = 340$ to 440 nm and to a lesser extent to tryptophan-like fluorophores. PC2 (13.4%) is related to fluorophore at $\lambda_{ex} = 500$ nm which is indicative of chlorophyll substances. PC3 (3.8%) is related to fluorophore at $\lambda_{ex} = 314$ nm and is also associated to humic substances. For sampling campaign of August 2, 2011 three PCs covered 95.6% of the variance, with PC1 (73%) is associated to fluorophores at $\lambda_{ex} = 300$ to 400 nm. PC2 (12%) was related to a tryptophan-like fluorophore at $\lambda_{ex} = 275$ nm and PC3 (10.6%) showed a signal at $\lambda_{ex} = 490$ nm. For the two remaining campaigns, PC1 was similarly related to humic substances and covered about 90% of the total variance.

In the present case, PCA indicates a prevalence of humic substances in the DOM, but little details can be obtained on the importance of the other fluorophores. The decomposition in Gauss function seems better adapted here to monitor the river water DOM characteristics.

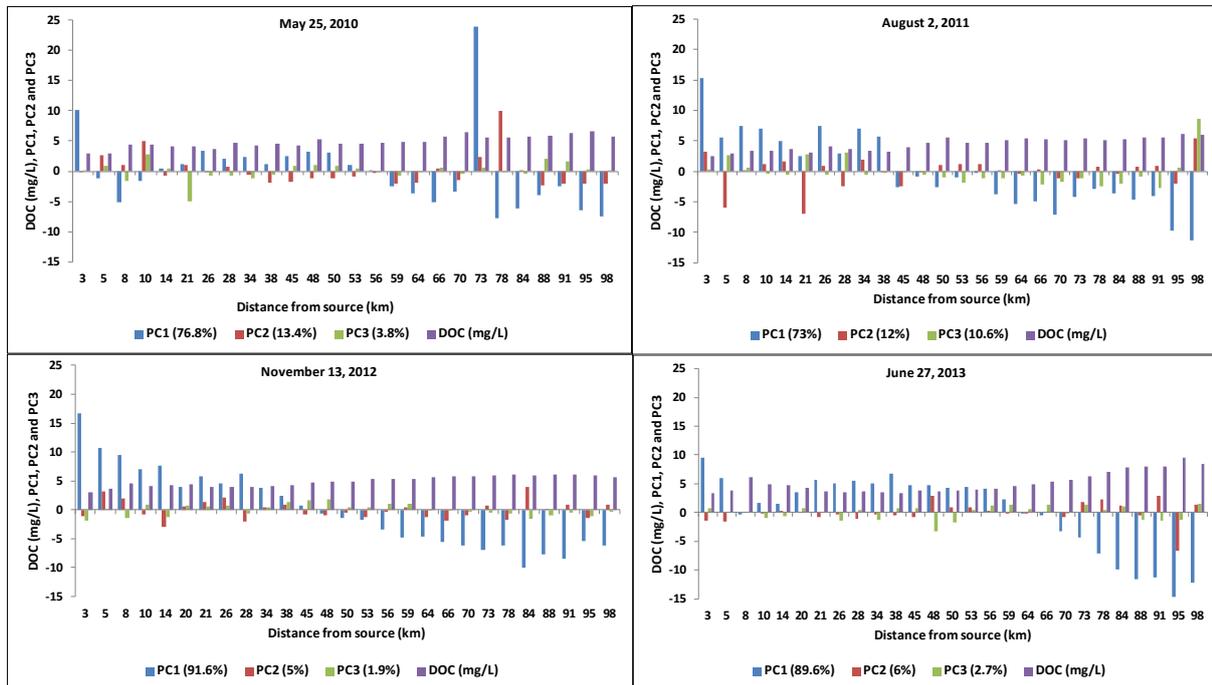


Figure III.III.12 : DOC (mg/l) and 3PCs yielded from synchronous spectra along the Madon River for four sampling campaigns.

III.III.4. Conclusion

Several sampling campaigns were carried out along the Madon River in order to characterize the organic matter by spectrophotometric methods (UV–visible spectra and synchronous fluorescence spectra). A good correlation was found between the DOC (mg/l) and the absorbance at 254 nm. The difference in behavior and values of $SUVA_{254}$ showed a significant change in the character of the organic matrix in Madon River. The second derivative of the UV–vis spectrum (observed at 225 nm) enables a rapid estimation of the presence of nitrates. Synchronous fluorescence spectra can be used to obtain spectral information of water DOM, which allows one to differentiate the fluorescent components of samples. PCA and the decomposition in Gauss functions have been applied to quantify the variations in DOM characteristics along the river. Humic substances are predominant. Although PCA enables to consider the spectra without assumption on the number of fluorophores, the decomposition in Gauss functions seems to give results easier to interpret synchronous fluorescence spectra.

III.IV. Influence du milieu urbain et pression industrielle sur la qualité d'une rivière urbaine: le cas de la Meurthe dans le Grand Nancy

Cette section est basée sur un manuscrit en cours de soumission

Influence of urban and industrial pressure on an urban river quality: case of the Meurthe River in Greater Nancy. (Assaad, A., Pontvianne, S., France, X., Miali, M., Nekkah, I., Pons, M.N.).

La Directive Cadre sur l'Eau établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Cette directive fixe explicitement un objectif de "bon état" des différents milieux aquatiques de la communauté (cours d'eau, lacs, eaux souterraines, eaux côtières) à atteindre à horizon 2015. C'est ainsi le cas de la Meurthe notamment dans sa traversée de l'agglomération nancéienne où elle reçoit une pollution urbaine non traitée (déversoirs d'orage, ruisseaux périurbains pollués) ou traitée (station d'épuration) à laquelle se mélange une pollution (agricole, industrielle et urbaine) venant de l'amont. Dans le cadre d'un projet du GEMCEA¹ impliquant la Communauté Urbaine du Grand Nancy, des campagnes de prélèvement ont été effectués dans la Meurthe entre 2010 et 2012, afin de comprendre et de quantifier la source et l'origine de la pollution dans la rivière Meurthe. Conductivité, pH, carbone organique dissous, azote ammoniacal ont été mesurés et les spectres de fluorescence synchrone ($\Delta\lambda = 50$ nm) sont collectés. Les résultats ont montré qu'il y a un mélange de pollution (anthropique et industrielle), mis en évidence par la fluorescence de composés de type tryptophane ($\lambda_{ex} \approx 285$ nm) liés à la présence d'urine. Une augmentation de l'azote ammoniacal au cours de la dernière année (4.7 mg /L) a été observée, son origine étant liée à des rejets industriels en amont du Grand Nancy. Les résultats obtenus à partir des ruisseaux péri-urbains et industriels ont montré que l'intensité de fluorescence correspondant à la fluorescence de type tryptophane peut être utilisée comme un indicateur de la pollution d'origine anthropique, notamment par rapport à la présence de bactéries fécales : une bonne corrélation a été trouvée entre cette intensité de fluorescence, l'azote ammoniacal et le carbone organique dissous pour des échantillons provenant d'un ruisseau périurbain pollué par des eaux résiduaires

¹ GEMCEA = Groupement pour l'Evaluation de La Mesure en Continu en Eau et Assainissement (<http://www.gemcea.org>)

domestiques (Fonteno). Par contre, aucune corrélation entre ces paramètres n'a été trouvée dans des échantillons des ruisseaux industriels.

III.IV.1. Introduction

The state and functioning of aquatic ecosystems depend initially on climatic, geographical and morphological conditions (Tchamako et al., 2013; Loperfido, 2014). But human activity contributes greatly to modify these characteristics both in terms of quantity, quality or morphology (Wang et al., 2007; Wu et al., 2009; Sun et al., 2011; Mouri et al., 2011). The urbanization affects the natural water cycle in several ways. Water is extracted for agriculture, domestic and industrial uses and eventually is returned, as wastewater with different degrees of reclamation, to the environment in a degraded state. Urbanized areas decrease natural infiltration and increase surface runoff which requires more infrastructures to minimize flooding. The impervious surfaces collect and accumulate pollutants, such as those leaked from vehicles, or deposited from the atmosphere through rain or snowmelt, and runoff water carries these pollutants directly into water bodies (rivers, lakes) (Hollis et al., 1975; May et al., 1997; Peters and Meybeck, 2000; Doyle et al., 2000; Almeida et al., 2007; Mays, 2010). The Directive of 23 October 2000 adopted by the Council and the European Parliament established a framework for the management and protection of water by major river basins at European level (directive 2000/60/EC). It sets ambitious goals for the preservation and restoration of the different aquatic environments in the community (rivers, lakes, groundwater and coastal water) to achieve by 2015. This is the case of the Meurthe River (a main tributary of Moselle River and therefore a sub-tributary of the Rhine) especially when it crosses Greater Nancy, a large urban area of about 450,000 inhabitants: there the Meurthe River receives untreated (sewer overflows, polluted periurban streams) or treated (wastewater treatment plants) urban pollution which is mixed another (agricultural, industrial and urban) from upstream.

Today a large number of parameters (pH, conductivity, organic matter (dissolved and particulate), nitrogen species (nitrates and ammonium), heavy metals, major ions and biological parameters (bacteria, viruses and protozoa transported by animal and human urine and faeces (Nocker et al., 2014)) are used in order to evaluate the water river quality (Flanagan and Unit, 1988; Staff, 1997; Davis et al., 2005). The detection of pathogens is a key issue for human health but is difficult, time-consuming and uncertain due to the wide variety and diversity of pathogenic microorganisms (Straub et al., 2005). Therefore, the evaluation of the

microbiological quality of water is often based on the concept of contamination indicators (for example a species or group of bacteria) (Aw and Rose, 2012). Several methods (plate counting, enzymatic methods) have been proposed to detect the presence of the faecal bacteria in water samples (George et al., 2000 and 2002; Servais et al., 2007; Lusic et al., 2012; St Laurent et Mazumder, 2014).

The nature of dissolved organic matter (DOM) is complex but optical methods have been proposed to study its characteristics and to elucidate its origin. have been extensively investigated using the three-dimensional excitation–emission matrix (EEM) fluorescence technique (Coble, 1996; Baker, 2001; Hudson et al., 2007; Henderson et al., 2009; Carstea et al., 2010). Synchronous fluorescence spectroscopy is a two-dimensional fluorescence technique which has been applied in a variety of DOM studies (Ahmad and Reynolds, 1995; Pons et al., 2004; Jaffé et al., 2004). Emission wavelength is measured at an offset from the excitation wavelength, $\Delta\lambda$, which is commonly selected in the range 20 to 80 nm. SF50 ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{ex} = 50$ nm) spectra of DOM usually show the presence of two main peaks, one related to protein-like fluorescence ($\lambda_{ex} \approx 290$ nm) and the other one to humic-like fluorescence ($\lambda_{ex} \approx 360$ nm) (Reynolds, 2003; Barker et al, 2009; Pons et al, 2011). The protein-like fluorescence is often related to tryptophan residues found in human and animal urine and in that sense could be a marker of untreated domestic sewage.

Our purpose has been to evaluate the capabilities of SF50 to investigate the possible multiple sources of pollution in an urban river in order to provide stakeholders with a rapid tool for assessment of the surface water quality.

III.IV.2. Materials and Methods

III.IV.2.1. Watershed description

The Meurthe River (164 km long) is the main tributary of the Moselle River and is draining a 3085 km² watershed. It takes its source on the western side of the Vosges, upstream of the town of Valtin. The upstream part reaches altitudes of more than 1000 m with abundant rainfall (> 1000 mm/year), which provide to the hydrographic network good water supply conditions. This altitude decreases rapidly until it reaches the limit of the Vosges catchment at Raon l'Étape. The rest of the watershed (about two thirds) remains lower than 500 m and receives a smaller amount of precipitation which does not exceed 1000 mm/year. Downstream, the river receives its three main tributaries, the Vezouze River and the Sanon River, both located on its right

bank, and the Mortagne River on its left bank. It joins the Moselle River between Frouard and Pompey, just downstream of Nancy. The average flowrates of the Meurthe River at Laneuveville-devant-Nancy (station#M1) and Malzéville (station#M7) are 37 m³/s (calculated over 28 years) and 39.8 m³/s (calculated over 54 years) but can reach 800 m³/s in periods of flooding. The distribution of land use in the watershed is as follows: agricultural areas = 43 % (with cattle, sheep and pig raising), forests = 49.5%, artificial areas = 7%., the rest being occupied by wetlands and surface water (0.4 %). About 215,000 inhabitants are living upstream of the stretch of the Meurthe River that was investigated in the present study (Ogorzaly et al., 2019)². Their wastewater is treated in 15 plants.

Just upstream of Nancy (25 km), an important Triassic salt layer is close to the surface. Since the nineteenth century salt mining and extraction by hot water have been both in operation. In 1861 the activity was largely increased through the development of an ammonia-soda process (the so-called Solvay process) based on salt and limestone to produce sodium carbonate ($\text{CaCO}_3 + 2 \text{NaCl} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2$) used as a raw material for glass, detergents, etc production (Friedli, 2002). Ammonia (NH₃) is used to buffer the solution at a basic pH as without it, a hydrochloric acid by-product would render the solution acidic and stop the sodium carbonate precipitation. Brines (sludges containing clays, sulfate, calcium chloride and ammonium) from the process are stored in large settling ponds. The decanted water is discharged into the Meurthe River. The limit imposed by the Bonn Convention (200 mg /L of chloride in the Rhine in the Netherlands) has forced industrial companies to implement an automated management of their waste.

III.IV.2.2. Sampling

For the first campaigns ten sampling stations were selected between Art-sur-Meurthe (upstream of Greater Nancy) and Custines (near the confluence with the Moselle River). Samples were also collected from the Fonteno Creek and sewer overflows which are often connected to buried periurban creeks: they are generally discharging even in dry weather conditions. In view of the first results other sampling stations were added in order to characterize the pollution upstream of Greater Nancy.

² Ogorzaly L., Tissier A., Bertrand I., Maul A., Gantzer C. (2009) Relationship between F-specific RNA phages genogroups, fecal pollution indicators and human adenoviruses in river water. *Water Research*, 43, 1257-1264.

III.IV.2.3. Chemical analyses

All the samples were stored in clean polyethylene bottles in the dark and quickly transported to the laboratory where they were kept at 4°C in dark until analysis. On all samples, physico-chemical (pH, conductivity) and chemical analyses (dissolved organic carbon, ammonia) were performed in the lab within 24 hours. pH and conductivity were assessed on unfiltered samples using pHM210 and CDM210 devices (Radiometer Analytical, CTB Choffel, Remiremont, France). After filtration (pore size = 10 µm) dissolved organic carbon (DOC) was measured on a VCHS device (Shimadzu, Noisiel, France). N-NH₄⁺ was determined using a miniaturized Nessler method (Hach method 8038 on a DR2400 spectrophotometer, Hach, Loveland, Colorado). Salicylate method was used to determine N-NH₄⁺ in samples with a high conductivity (Hach method 8155). Historical data on the flowrate and quality of Meurthe River were extracted from the HYDRO database (<http://hydro.eaufrance.fr/>) and the Rhin-Meuse Water Information System (<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/>) respectively. For fluorescence a F-2500 (Hitachi, Krefeld, Germany) device was used. Synchronous fluorescence spectra were collected in the excitation wavelength range of 230–600 nm (wavelength step = 1 nm) with a difference of 50 nm (SF50) between excitation and emission using PPMA cuvettes (Fisher Scientific, Illkirch, France). The photomultiplier voltage was set at 700 V. The scanning speed was 300 nm/min and the excitation and emission slits were fixed at 2.5 nm. The device stability was checked by measurement of the Raman peak and a synchronous spectrum of ultra-pure water (Lawaetz and Stedmon, 2009). Except when indicated, the spectra were not corrected by the pure water spectrum. In any case they were not corrected for inner effect. All chemicals (tryptophan D and L, Indole-3-acetic acid, lumazine, skatole, L-tyrosine, 3-methylindole, 3-indolepropionic acid, L-threonine, 4-indolyl acetate, 4-pyridoxic acid) were purchased from Sigma Aldrich (Saint-Quentin Fallavier, France).

III.IV.2.3. Microbiological analysis

III.IV.2.3.1. Enumeration of fecal bacteria by plate counting

This enumeration of *E. coli* is based on the ability of the bacteria to ferment lactose and is performed on Lactose TTC Agar with Tergitol 7 (Sigma-Aldrich) (George et al., 2001) and the counting of their yellow to orange colonies. Tergitol No. 7 (i.e. sodium heptadecyl sulfate) inhibits the growth of Gram-positive, and only allows the development of coliforms. Other Gram-negative bacteria will reduce TTC (Triphenyl-2,3,5-Tetrazolium Chloride) to formazan which will color their colonies in red.

III.IV.2.3.2. Enumeration of fecal bacteria by enzymatic method

This method is based on the ability of *E. coli* to cleave the 4-methylumbelliferyl- β -D-glucuronide (4-MUGlu) (Sigma Aldrich) to 4-methylumbelliferone (4-MUF) via fluorogenic enzyme β -glucuronidase (Glu). The 4-MUF released may be detected or visualized by irradiation with UV light. The fluorescence assay allows the quantification of the activity Glu by using fluorimeter at an excitation peak of 362 nm (UV) and an emission peak of 455 nm. The protocol was fully described by George et al. (2000).

III.IV.3. Results and discussion

III.IV.3.1. Chemical analysis

The Rhin-Meuse Water Agency provides several water quality monitoring stations along the Meurthe River upstream of Nancy. Results extracted from four of these stations (Fraize, Rechainviller, Art-sur-Meurthe, Bouxières) for three parameters (conductivity, DOC and $N-NH_4^+$) between 2003 and 2012 are presented in [Figure III.IV.1](#).

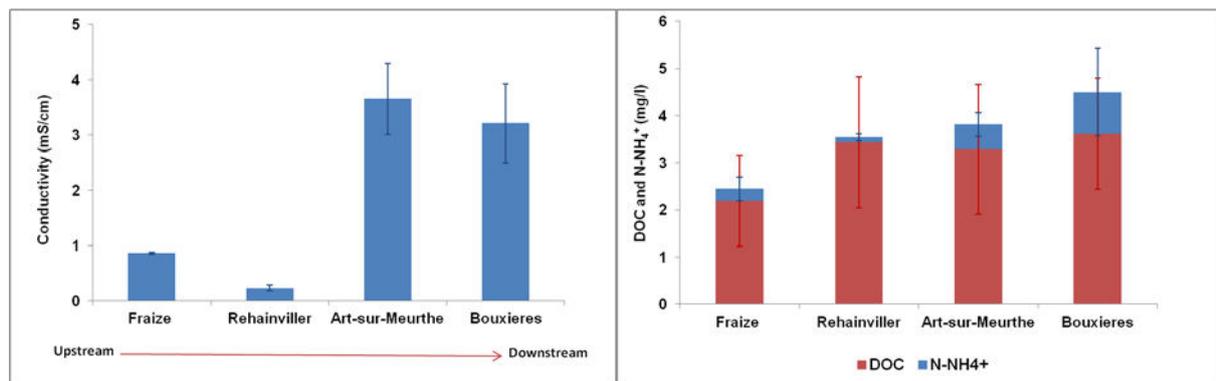


Figure III.IV.1 : Historical data from four water quality monitoring stations (Rhin-Meuse Water Agency) for three parameters (conductivity, DOC, and $N-NH_4^+$) between 2003 and 2012.

The conductivity increases very strongly near the Art-sur-Meurthe station. DOC concentrations increase at the Rechainviller station and remain stable until the confluence with the Moselle River. The $N-NH_4^+$ concentrations increase along the river, the highest concentrations being found at the Bouxières station, where the standard deviation was very high, which reflects the effect of Great Nancy on the Meurthe River quality.

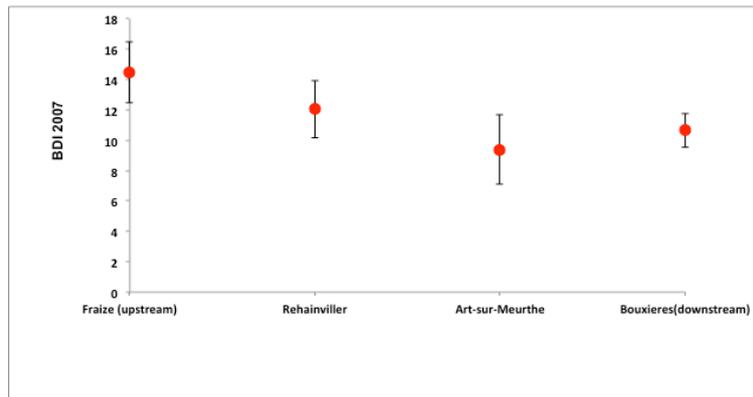


Figure III.IV.2 : Biological quality evaluated by the Biological Diatom Index (BDI 2007) for four water quality monitoring stations (are provided by the Rhin-Meuse Water Agency).

Biological quality is assessed once a year using Biological Diatom Index. As can be seen in (Figure III.IV.2) the Meurthe River is of mediocre quality. Figure III.IV.3 shows three parameters (conductivity, N-NH₄⁺ and DOC) for ten sampling stations between M0 at Art-sur-Meurthe and M8 at Bouxières between 2010 and 2012.

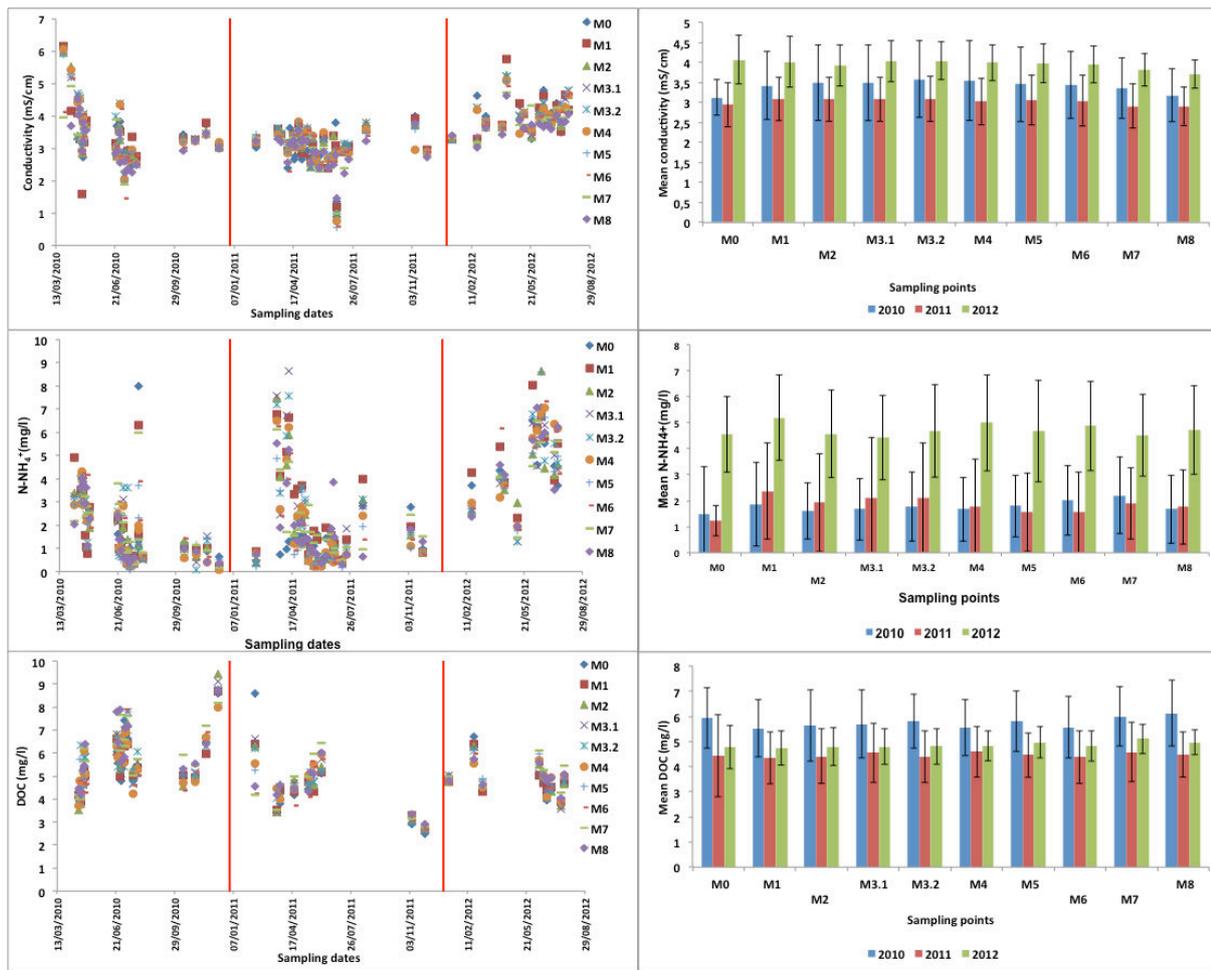


Figure III.IV.3 : Variations of conductivity, $N-NH_4^+$ and DOC for all sampling campaigns between 2010 and 2012.

The conductivity values were very high with an increasing trend in 2012. At station M8, the mean values were 3.2, 2.9 and 3.7 mS/cm for 2010, 2011 and 2012 respectively. According to standards of the evaluation system of water quality, this makes the Meurthe River of poor quality in terms of conductivity. Although a part of the salinity is from natural origin due to the particular geology of the Meurthe watershed, the main part of the salinity measured in the downstream section of the river is due to saline discharges from the salt industries. High $N-NH_4^+$ concentrations were occasionally observed at the stations M1 and M7. The later, located just downstream the Greater Nancy wastewater treatment plant, confirms the contribution of the urban area in Meurthe River pollution. Two critical events were observed during the study time span. A peak was observed upstream in July 2010 (8 mg/L at the station M0): it was caused by a fire in a control cabinet of one of the salt plants. Consecutively to this fire the sodium carbonate production was stopped and a discharge of ammonium to a retention basin

occurred, followed by a leakage into the Meurthe River near Art-sur-Meurthe. A second peak was observed at station M1 in March 2011 (highest value = 6.78 mg/L). This peak was caused by the breakage of a sewer, embedded in a channel wall which collapsed just upstream of the M1 station. The mean concentrations, at the station M8 near the confluence with the Moselle River, were 1.67, 1.75 and 4.7 mg/L for 2010, 2011 and 2012 respectively. In 2013, N-NH₄⁺ concentrations increased even at the station M0. This leads us to hypothesize that there could be a N-NH₄⁺ source upstream. DOC concentrations decreased during the last year, with mean concentrations at the station M8 equal to 6, 4.5, 4.9 mg/L for 2010, 2011 and 2012 respectively. These values were stable along the sampling stations. The increase in N-NH₄⁺ concentrations during the last year has not been concomitant with an increase in DOC concentrations: this contributed to raise suspicions about the nature of N-NH₄⁺. In contrast, the results from Fonteno Creek, which joins the Meurthe River upstream of station M2, showed a good correlation ($r^2=0.89$) between DOC and N-NH₄⁺ concentrations, N-NH₄⁺ concentrations decreasing proportionally with DOC concentrations (Figure III.IV.4).

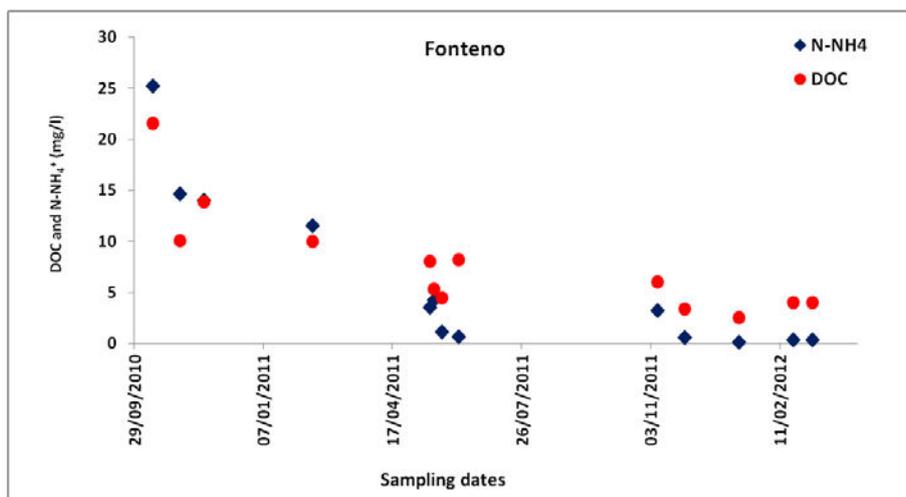


Figure III.IV.4 : Variations of (N-NH₄⁺ and DOC) for all samples collected from Fonteno stream near the confluence with the Meurthe River.

In order to characterize the origin of the high NH₄⁺ concentrations, samples were collected from two small streams (R1 and R2) upstream the station M0.

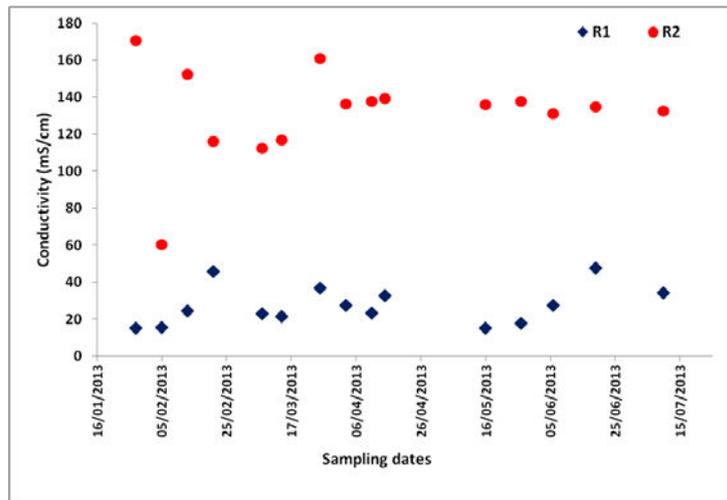


Figure III.IV.5 : Conductivity variation for all samples, which were collected from R1 and R2 streams.

Conductivity values were very high (Figure III.IV.5), especially for the stream R2 (mean = 26.4 mS/cm with σ (standard deviation) =10.7 mS/cm and mean = 125.5 mS/cm with σ =34.5 mS/cm for R1 and R2 respectively).

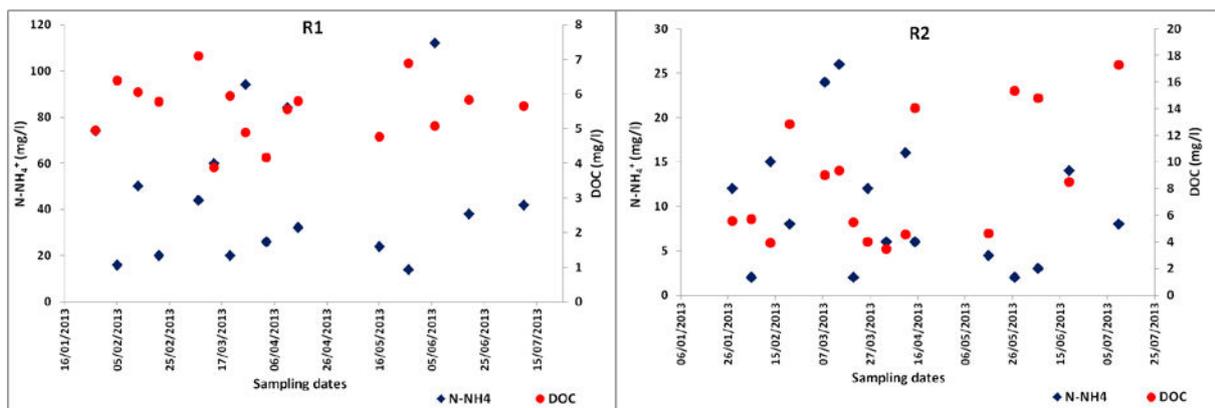


Figure III.IV.6 : Variation of $N-NH_4^+$ and DOC for all samples, which collected from R1 and R2 streams.

$N-NH_4^+$ and DOC are presented in Figure III.IV.6, where mean $N-NH_4^+$ values were 46 mgN/L (σ =30 mgN/L) and 10 mgN/L (σ =7.5 mgN/L) for R1 and R2 respectively. DOC concentrations remain low (mean = 5.5 mgC/L (σ =0.8 mgC/L) and 8.6 mgC/L (σ = 4.7 mgC/L) for R1 and R2 respectively). These results explain the $N-NH_4^+$ concentrations, which were previously found in the Meurthe River close to their junctions with the river and confirm the suspicion that $N-NH_4^+$ could be of mineral origin.

III.IV.3.2. Synchronous fluorescence spectra

Several series of SF50 spectra collected between 2010 and 2012 are presented in **Figure III.IV.7**. The shape of the spectra is very variable spatially and temporally. The spectra exhibit two main peaks with different intensities. The first peak with $\lambda_{\text{ex}} = 270\text{-}290$ nm is mainly related to the tryptophan-like fluorescence (T-F). The second peak represents the humic-like substances (H-F) of type C2 with $\lambda_{\text{ex}} \approx 355$ nm (Baker, 2002; Reynolds, 2003; Hudson et al., 2007). A third band is sometimes seen (campaign of June 28, 2010 for example) at $\lambda_{\text{ex}} = 315$ nm, which is less important than the H-F peak at $\lambda_{\text{ex}} = 355$: this peak corresponds also to humic substances, but of type C1 (Henderson et al., 2007). Another peak appeared at $\lambda_{\text{ex}} = 510$ nm during 2011, related caused by chlorophyll (Wang et al., 2005).

The SF50 spectra generally showed that the H-F peak was more important in winter than in summer and that there was no significant difference between upstream and downstream of Greater Nancy. This increase during the winter could be due to increased terrestrial contributions to DOM by runoff from agricultural soils (Billett et al., 2006).

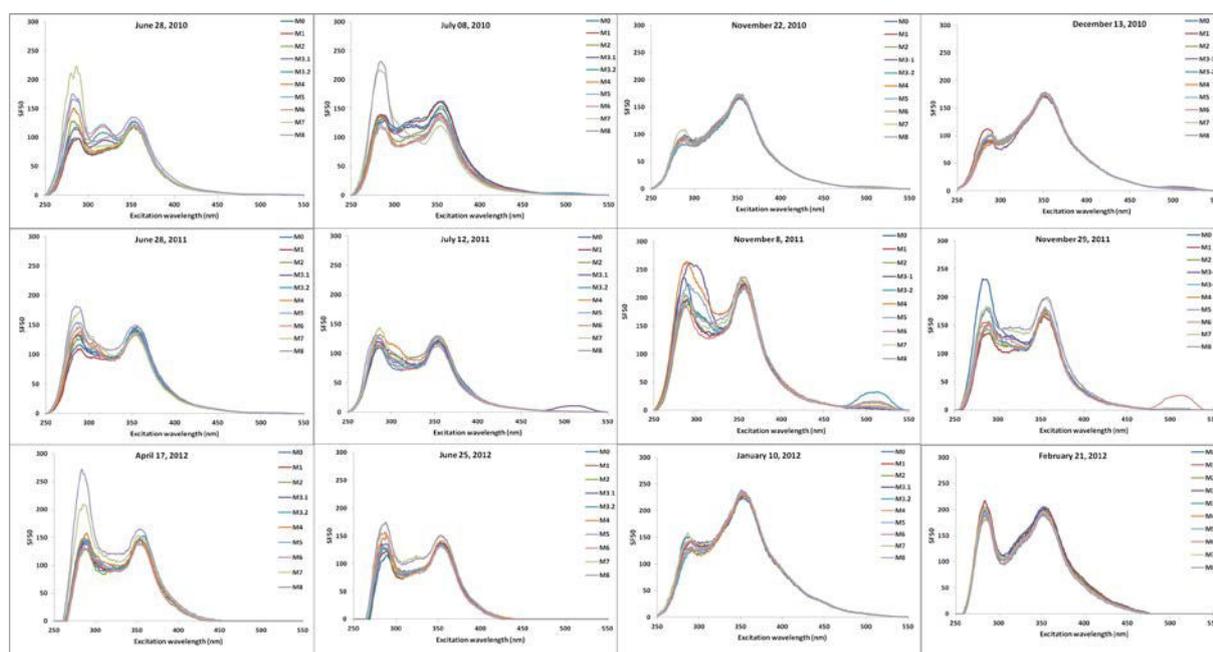


Figure III.IV.7 : Series of synchronous spectra collected during different sampling trips.

An increase of the T-F peak was found during the summer, especially at stations M7 and M8 (downstream of the Maxéville WWTP). The shape and intensity of this peak is varying spatially and temporally variations and these changes can be due to anthropogenic activities in

Greater Nancy, as observed elsewhere (Meng et al., 2013). The T-F peak is often reported to be due to tryptophan residues, containing, as tryptophan, an indole group, which can be found in human and animal urine components. In order to verify the possible implication of such substances in the T-F peak, pure solutions from some known urine components (Armstrong et al., 1957; Fukushima and Shiota, 1972; Dubayová et al., 2003; Shi et al., 2010) were prepared. Normalized SF50 of all these solutions are presented in **Figure III.IV.8** after subtraction of the pure water SF50: all of them show two peaks, a first peak at λ_{ex} between 270 and 290 nm (classical T-F peak) and a second one around $\lambda_{\text{ex}} = 355$ nm, close to the H-F band. For the majority of these components, the first peak is dominant. Only three components (L-threonine, 4 indolyl acetate and 8 pyridoxic acid) show a predominant peak at $\lambda_{\text{ex}} = 355$.

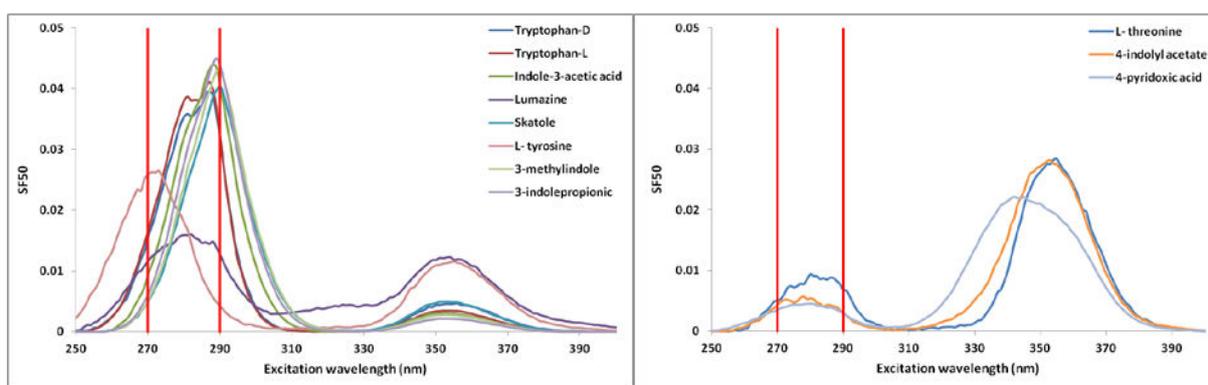


Figure III.IV.8 : Normalized SF50 of pure solutions of all main urine components.

T-F intensity extracted from the SF50 spectra for all sampling campaigns and their mean values are presented in **Figure III.IV.9** for the period 2010-2012. T-F showed a tendency to increase with time. Spatially, these values increased at the downstream stations M7 and M8. But there was not any correlation between T-F values along the Meurthe River itself and N-NH_4^+ concentrations. No correlation either was found between T-F and N-NH_4^+ in the samples from the R1 and R2 creeks. In contrast, such a correlation ($r^2 = 0.94$) was observed for the Fonteno Creek. These results support the idea that the direct correlation between T-F and N-NH_4^+ is not obvious and should be discussed according to the chemical or biological nature of N-NH_4^+ .

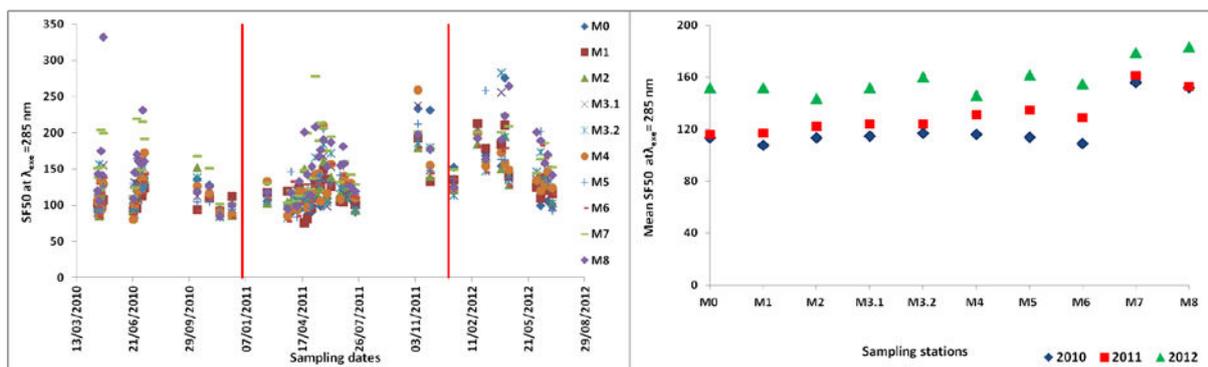


Figure III.IV.9 : T-F for all sampling campaigns on Meurthe River and the mean values during three years.

III.IV.3.3. Comparison of the tryptophan-like fluorescence with biological pollution

In this section, 13 water samples were used, which were collected from different stations in February 21, 2013. N-NH₄⁺ concentration, conductivity and T-F of these samples were plotted in Figure III.IV.10. The effect of the salt industry effluents on the Meurthe River conductivity are clearly seen, with a first step increase between M-4 and M-5 and a second one between M-1 and M0. A step increase was found in N-NH₄⁺ concentrations at the station M0 (downstream of R1 and R2 streams, themselves with a very conductivity).

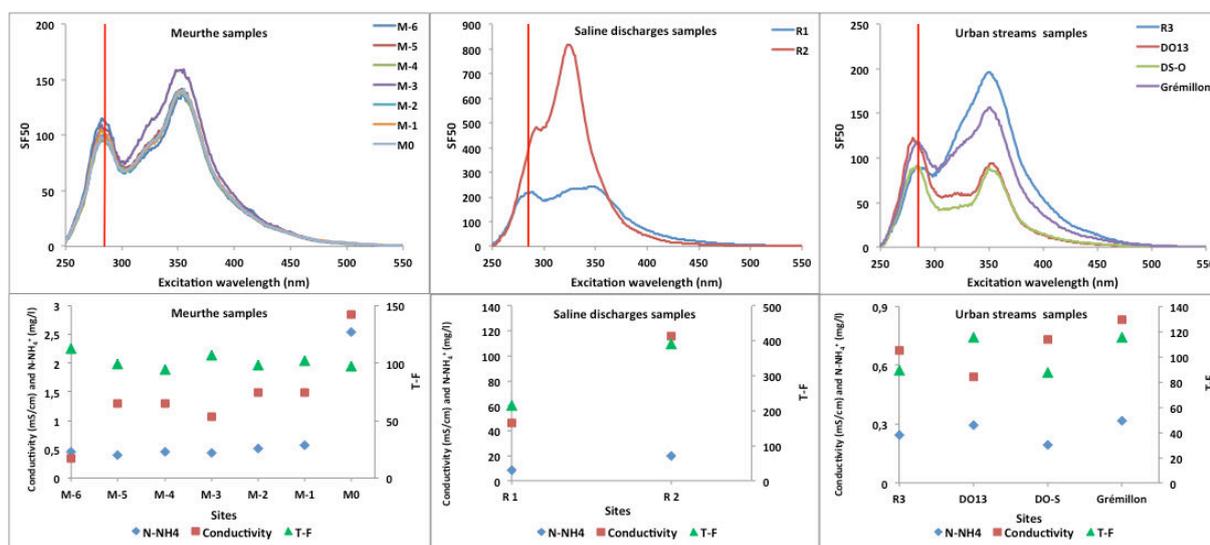


Figure III.IV.10 : SF50, N-NH₄⁺, conductivity and T-F of samples, which were used in microbiological analysis.

In contrast, T-F was rather constant (mean =101, $\sigma = 6$) for the Meurthe River samples. The SF50 spectrum of R2 showed an unusual shape during this campaign, with a very broad band centered at $\lambda_{ex} \approx 330$ nm and no clear explanation could be advanced for that. No well-

developed T-F peak was visible on R1 and R2 SF50 spectra for this set of samples. In contrast of what was found for R1 and R2, T-F of urban streams was correlated with N-NH_4^+ concentrations ($r^2=0.85$). Fecal coliforms counts were expressed as colony-forming units (CFU) per 100 ml of sample. Mean CFU values of Meurthe River samples was 26.10^2 UFC per 100 ml with a small variation ($\sigma =3.10^2$). The bacterial load was higher in urban streams samples (ranging from 49.10^2 for the Grémillon Creek sample to 57.10^2 for the DO13 sample). Saline discharges samples showed small CFU values (2.10^2 and 7.10^2 CFU per 100 ml for R1 and R2 respectively).

In the enzymatic method the enzymatic activity is expressed as picomoles of MUF product released per minute and is computed from the rate of fluorescence increase during the test. For the Meurthe River samples (M-6 to M0), a linear release in MUF concentration is observed, with a coefficient of determination ranging from 0.85 to 0.99. The bacterial enzyme activity varies between 19 and 25 pmol of MUF released / min. For saline discharges samples, the coefficients of determination are slightly lower (0.77 for R1 and 0.69 for R2) and the bacterial enzyme activity is much lower compared to these of the Meurthe River (1.43 pmol / min for R1 and 4.81 pmol/min for R2). Concerning of the urban streams samples, the bacterial enzyme activity is higher than in the Meurthe River samples. Both *E. coli* assessment methods agree on the low (high) level of fecal contamination of the saline effluents (urban streams, respectively). The global contamination of the Meurthe River is moderate. Fecal contamination of human origin was detected by Ogorzaly et al. (2009) near point M4 in 2006.

Previous studies (Baker et al., 2003; Baker and Inverarity, 2004) have suggested that it was not always possible to find a correlation between N-NH_4^+ and T-F, although it is generally thought that untreated sewage is prone to contain high levels of N-NH_4^+ . In the present case, a part of N-NH_4^+ detected upstream of Greater Nancy is of chemical and not biological nature.

III.IV.4.Conclusion

Series of samples campaigns along a river stretch embedded in a large urban area have revealed the complexity of the pollution related to N-NH_4^+ . Synchronous fluorescence spectroscopy has help to understand the presence of mineral N-NH_4^+ , which is not related to untreated sewage and which is discharged into the river upstream of the urban area. However, periurban rivers transporting untreated sewage (and fecal bacteria) and the discharge of the large wastewater

treatment plant serving the urban area result into the presence of tryptophan-like substances as well as biological N-NH₄⁺. These results support the idea to use T-F as an indicator of anthropogenic pollution related to untreated sewage. In particular, it appears it could be used as a proxy for the presence of fecal bacteria.

III.V. Évaluation de la pollution organique d'une rivière industrielle par fluorescence synchrone et spectroscopie UV-visible: exemple de la rivière Fensch.

Cette section est basée sur un manuscrit en cours de soumission

Assessment of organic pollution of an industrial river by synchronous fluorescence and UV-vis spectroscopy: the example of the Fensch River. (auteurs: Assaad, A., Pontvianne, S., Pons, M.N.)

Certaines rivières du Nord-Est de la France sont fortement impactées par les activités industrielles passées et présentes et sont en mauvais état au titre de la Directive européenne sur l'Eau. Des travaux de restauration sont entrepris. C'est le cas de la Fensch. Afin de suivre l'amélioration de son état, des campagnes de prélèvements sont organisées. Outre les analyses classiques, des méthodes optiques (spectrométrie UV-visible et fluorescence) sont appliquées pour caractériser la matière organique dissoute. Notre but a été de voir si les spectres de fluorescence synchrone et spectroscopie UV-visible permettraient d'avoir une évaluation rapide de la qualité d'une rivière fortement impactée par des effluents industriels et connue pour contenir des HAP. Effectivement les spectres de fluorescence synchrone montrent la présence potentielle de ce type de polluants. L'utilisation de méthodes optiques rapides et ne nécessitant pas de réactif devrait aider les intervenants dans leurs projets de restauration.

III.V.1. Introduction

Human activities, either industrial, agricultural or domestic, have used or generated since the beginning of industrial development, increasing amounts of substances or wastes that pose risks to human health and which can degrade the environment (Vitali et al., 2004; Motelay-Massi et al., 2007; Johnson et al., 2009; Grigorakis and Rigos, 2011). During the XIXth century, in the Northern region of France as well as in Belgium, Luxembourg or Germany, large industrial activities were developed based on coal and iron mines and steel milling. The mines are now closed in France and steel industry has been declining for the last thirty years leading to the existence of many brownfield sites (e.g. more than 6000 ha in Lorraine in 1995) (Girard et al., 2011). Even during the golden ages of these industrial activities, protection of the aquatic environment was not a key issue and many rivers still bear scars of this behavior. In Lorraine, these rivers are tributaries of the Moselle River (Fensch River, Orne River, etc.) and of the Saar River (Rosselle River) and are therefore sub-tributaries of the Rhine. Their water and sediments

are often polluted by PAHs and heavy metals. Part of the actual pollution stored in sediments can be remobilized when flooding occurs (Jeanneau et al., 2006). These substances are known to induce risks for human health and ecosystems (Wang et al., 2011; Wang et al., 2013; Kim et al., 2013). Furthermore the rivers received still now badly treated (or untreated) industrial and domestic effluents as well as run-off from brownfields. They are also impacted with mine water discharged out of old coal and iron ore mines. To satisfy the European Water Directive, restoration projects have been decided, focusing on the improvement of water quality and river hydromorphology.

Part of the water quality is assessed through its dissolved organic matter (DOM). Spectrophotometric methods have been proposed to characterize DOM in freshwater and marine water (Coble, 1996), helping to discriminate between its autochthonous and allochthonous fractions. By calculating indices from the absorption spectrum determine the aromaticity of DOM as well as its molecular weight can be discussed (Weishaar et al., 2003). Fluorescence excitation-emission matrices are often used for DOM characterization. But synchronous fluorescence, where a constant difference in maintained between excitation and emission wavelengths or wave numbers, provide better defined spectra, which might be easier to interpret (Patra and Mishra, 2002). Constant wavelength difference synchronous fluorescence has been applied to monitor PAHs in water and soil (Pharr et al., 1992; Han et al., 2006) as well as in biological samples (Tairova et al., 2009; Beyer et al., 2010). Kavanagh et al., (2009) have used this technique to study the quality of oil sands process-affected waters (OSPW) in Canada. These OSPW contains naphthenic acids as well as PAHs. Constant energy synchronous fluorescence has been found very valuable to analyze PAH in oils and water samples (Andrade Eiro et al., 2000) as well as in soils (Yang et al., 2008). The combination of UV-visible and fluorescence techniques, which are rapid and environmentally friendly methods, brings complementary information on the heterogeneous and complex nature of DOM (Mohammed et al., 2008; Guéguen et al., 2012) to monitor surface water impacted by industrial or urban wastewater (Wu et al., 2006).

There have been various attempts to model individual fluorescence spectra by mathematical functions (Hixon and Reshetnyak, 2009) in order to extract information on mixture of different species by deconvolution of their spectra (Djikanović et al., 2007). But in case of very complex mixtures, it is often difficult to distinguish the different components based on this approach. Global data-mining techniques, such as Principal Components Analysis (PCA), has been found useful to classify fluorescence spectra: PCA central idea is to reduce the dimensionality of a

data set consisting of a large number of interrelated variables, while retaining as much as possible of the variation present in the data set (Esbensen et al., 2009). The nature and the variation of DOM has been studied for example by PCA in soil (Guo et al., 2013), estuaries (Spencer et al., 2007) or glacier water (Barker et al., 2009) samples.

As the analysis of PAHs in water samples is not direct and requires extraction and concentration steps, our purpose has been to see if synchronous fluorescence spectra and UV-visible spectroscopy would permit to have a rapid assessment of the quality of a river heavily impacted by industrial effluents and known to contain PAHs: this would help the stakeholders in their restoration projects.

III.V.2. Materials and Methods

III.V.2.1. Watershed description

The Fensch River is a tributary of the Moselle River and it drains a catchment of 82.8 km². It has its source in Fontoy, and joins the Moselle River in Illange after a course of 13.5 km. Its average slope is about 0.5%. The Fensch River watershed is characterized by an impermeability of 25%. This is due to heavy urbanization and industrialization of the valley particularly downstream between Knutange and Florange. The distribution of land use is as follows: crop land (cereals) = 24 %, forests = 42.4%, artificial areas = 33.5%, and the rest being occupied by wetlands and surface water (0.1 %). Upstream, the river crosses limestone formations and downstream clay formations. The discharge of the Fensch River is characterized by two distinct hydrological seasons (**Figure III.V.1**) with high water in winter and spring (December to May) and low water in summer and autumn (June to November).

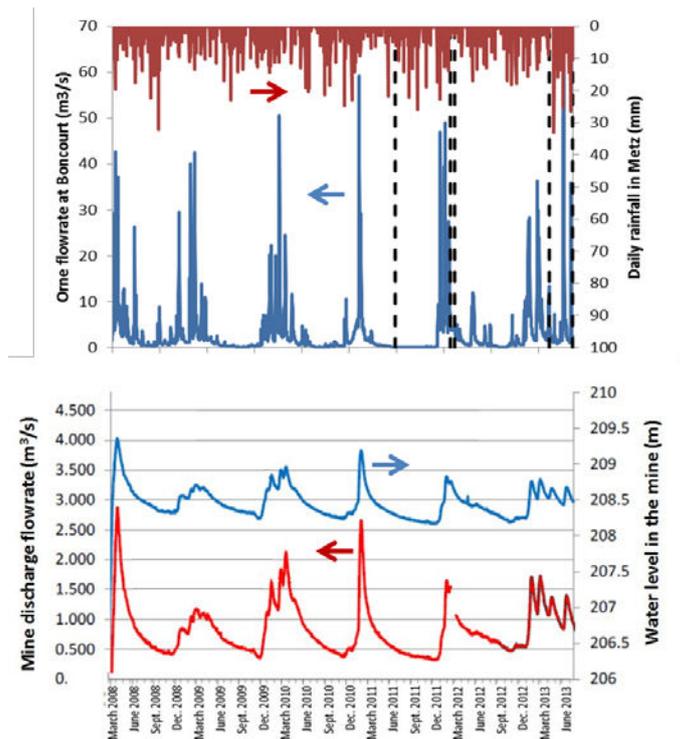


Figure III.V.1 : La Paix mine discharge and water level in the mine, Orne River flowrate at Boncourt, hourly rainfall at Metz. Vertical dash lines = sampling campaigns along the Fensch River. The Orne River at Boncourt (32 km far from Fontoy) is the closest gauging station on a watercourse similar to the Fensch River and free from mine water discharges. The Metz weather station is 42 km far from Fontoy and 3P km far from Florange.

It receives large amounts of water pumped out of the Northern reservoir, which results from the flooding of an ancient iron ore mine (La Paix mine). The mine flooding was completed in March 2008 and since that date sulphate-rich water is partially discharged into the Fensch River at Knutange. The other part of the mine water is piped and used downstream by steel and rolling mills, before being discharged into the Fensch River. The municipal wastewater treatment plant which is serving the valley is discharging its reclaimed water just upstream of station #F2.

III.V.2.2. Sampling and analyses

Twenty sampling stations were selected along the 14 km of river according to their ease of access. All samples were stored in clean polyethylene bottles and quickly transported to the laboratory in the dark where they were kept at 4°C in the dark until analysis. On all samples, physico-chemical (pH, conductivity) and chemical analyses (dissolved organic carbon, ammonia, and nitrates) were performed in the lab. pH and conductivity were assessed on

unfiltered samples using pHM210 and CDM210 devices (Radiometer Analytical, CTB Choffel, Remiremont, France). After filtration (pore size = 10 μm) dissolved organic carbon (DOC) was measured on a VCHS device (Shimadzu, Noisiel, France). N-NH_4^+ was determined using a miniaturized Nessler method (Hach method 8038 on a DR2400 spectrophotometer, Hach, Loveland, Colorado). Nitrates were analyzed by ion chromatography (Dionex, ThermoElectron SAS, Courtaboeuf, France).

UV-visible spectra were collected on an Anthelie Light device (Secomam, Domont, France) using a quartz cuvette (path length = 1 cm) in range 200-600 nm. Ultra-pure water was used for the blank. For fluorescence a F-2500 (Hitachi, Krefeld, Germany) device was used. Synchronous fluorescence spectra were collected in the excitation wavelength range of 230–600 nm with a difference of 50 nm (SF50) between excitation and emission using PMMA cuvettes (Fisher Scientific, Illkirch, France). The photomultiplier voltage was set at 700 V. The scanning speed was 300 nm/min and the excitation and emission slits were fixed at 2.5 nm. The device stability was checked by measurement of the Raman peak and a synchronous spectrum of ultra-pure water (Lawaetz and Stedmon, 2009). PCA was performed using Scilab software (Scilab-5.4.1, INRIA, France).

Anthracene, fluoranthene, phenanthrene and pyrene (Sigma-Aldrich, Saint-Quentin-Fallavier, France) were left in contact with ultra-pure water in closed flasks for 48 hours in the dark, with occasional mixing, to produce aqueous PAH solutions.

III.V.2.3. Historical data

Historical data on the flowrate and quality of Fensch River and of the La Paix mine discharge were extracted from the HYDRO database (<http://hydro.eaufrance.fr/>), the Water Information System Rhine-Meuse (AERM) (<http://rhin-meuse.eaufrance.fr/>) and DREAL website (<http://www.lorraine.developpement-durable.gouv.fr/chroniques-de-l-eau-dans-le-bassin-a2884.html>) respectively.

III.V.4. Results and discussion

III.V.4.1. Chemical analysis

The Rhin-Meuse Water Agency provides only four water quality monitoring stations along the Fensch River (Fontoy, Knutange, Sérémange which are not operating anymore and Florange).

A summary of the water quality deduced from these data is shown for DOC, N-NO₃⁻ and N-NH₄⁺ between 2003 and 2012 (Figure III.V.2).

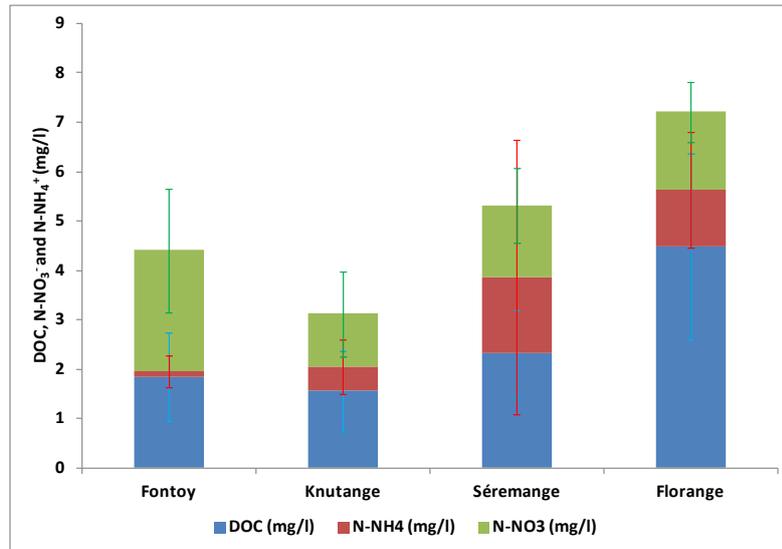


Figure III.V.2 : Results deduced from four water quality monitoring stations (are provided by The Rhine-Meuse Water Agency) for three parameters (DOC, N-NO₃⁻ and N-NH₄⁺) between 2003 and 2012.

DOC concentrations are increasing from upstream to downstream. The highest nitrates concentrations are found upstream and N-NH₄⁺ concentrations increase at Sérémange station. Biological quality is assessed once a year using the Biological Diatom Index (BDI). Even if its definition was slightly modified in 2007, it can be seen in Figure III.V.3 that the Fensch River, with a BDI between 4 and 8 (out of a maximum of 20) is of poor biological quality. If mine water can limit the effect of low waters, it greatly increases the salinity of Fensch River, especially due to sulphates.

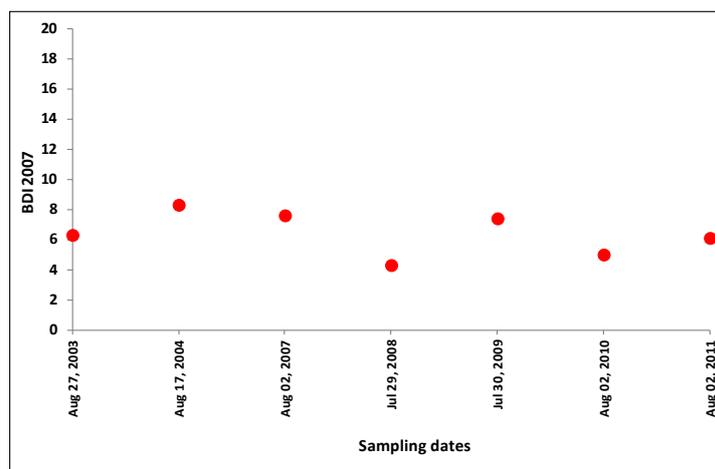


Figure III.V. 3 : Biological quality of the Fensch River evaluated by the Biological Diatom Index (BDI 2007) in Florange.

Figures III.V.4a and 4b show the sulphate concentrations and conductivity along the Fensch River for all sampling campaigns: a sharp increase of both parameters is seen at the station #K1, directly after the mine discharge. Our experimental values are in agreement with the Rhin-Meuse Water Agency water quality data (Figure III.V.5). Although the sulphate concentration in the Northern reservoir is slowly declining (from 2000 mg/L in March 2008 to 1200 mg/L in June 2013 according to DREAL), it is still very high. DOC (Figure III.V.4c) tends to decrease from Fontoy to Knutange (station #F11) and to increase from Knutange to Florange. This variation can be related to the variation in the land use along the Fensch watershed (agriculture upstream and industrial downstream) (Meng et al., 2013) but also to industrial organic pollutants discharged when the mine water is returned to the Fensch after use in industrial plants. A step increase is seen between stations #F8 and #F6 and for most sampling campaigns the highest DOC concentrations were found downstream between the stations #F6 and #F3. A large peak in DOC concentration was observed at the station #F6 during the Feb 17, 2012 sampling campaign: it was caused by smelly and badly treated industrial effluents. Generally, ammonium concentrations remain low between Fontoy and station #F13 (Figure III.V.4d).

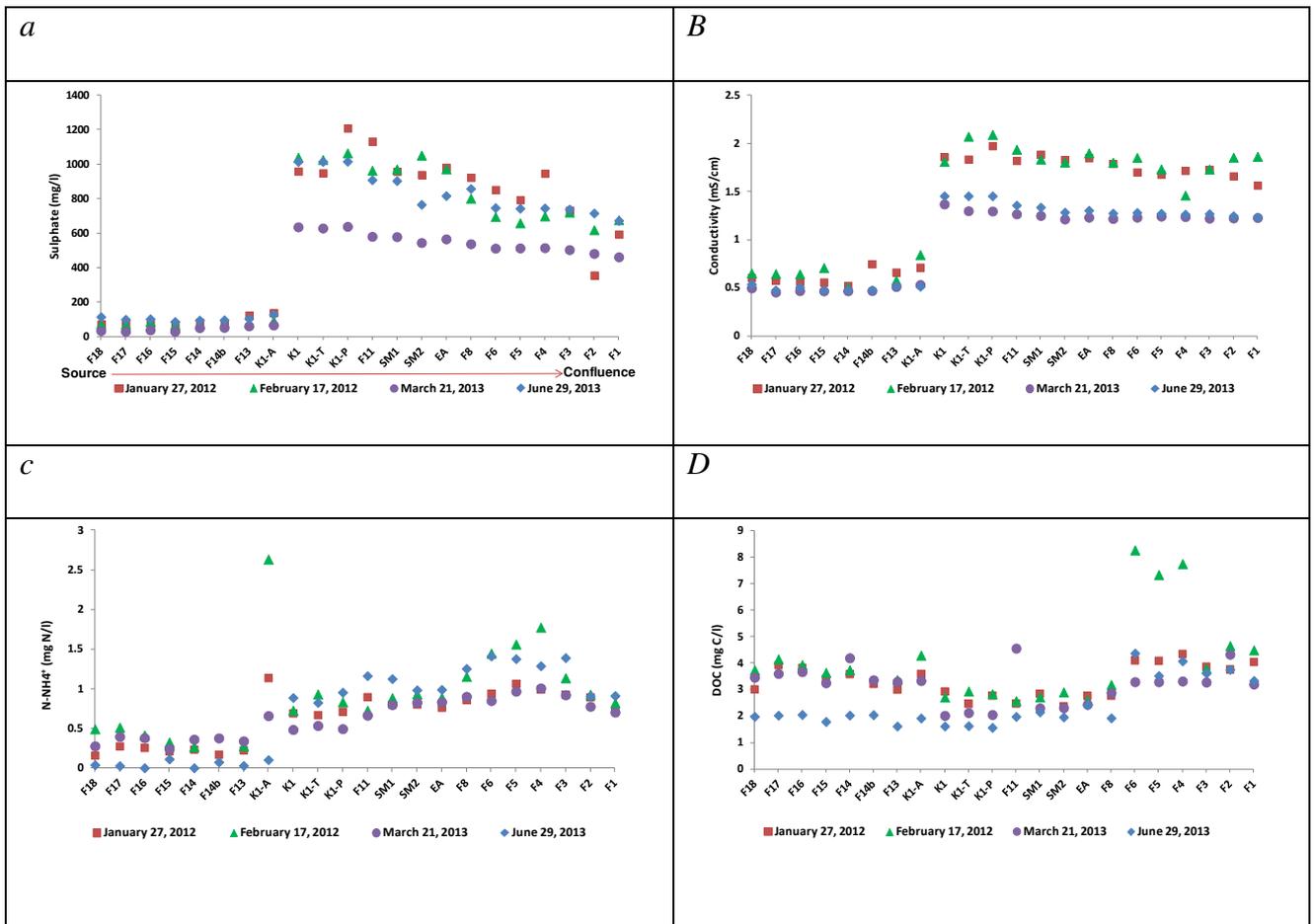


Figure III.V. 4 : a) Sulphate concentrations, b) conductivity, c) DOC concentrations, d) N-NH₄⁺ concentrations along the Fensch river (for five sampling campaigns).

A step increase in ammonium is often observed at station #K1-A, corresponding to a pipe discharging foul water of unknown origin to the river. The maximum concentrations are found around stations #F4 and #F3.

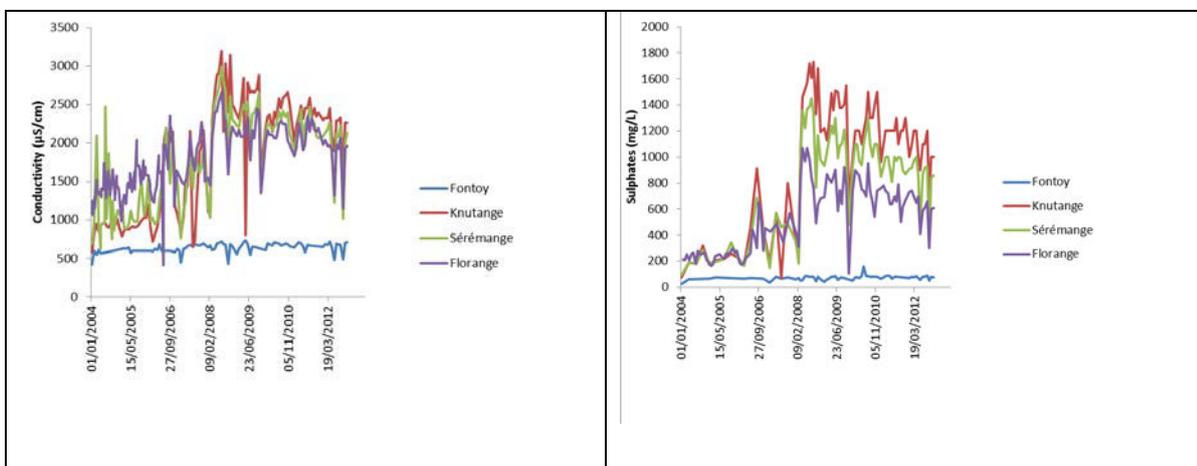


Figure III.V.5 : Conductivity (a) and sulphates (b) along the Fensch river (Data from AERM).

The nitrates concentrations are higher upstream of the Fensch (Figure III.V.6) resulting from the surrounding agricultural activities (infiltration of fertilizer-loaded runoff water through a karstic soil). The nitrates are diluted by the mine discharge at station #K1 and their concentration is rather stable in the downstream section.

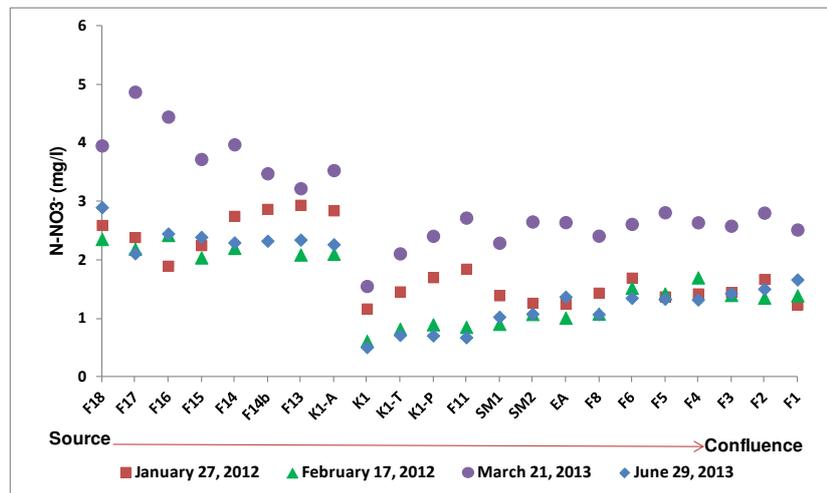


Figure III.V.6 : Nitrates concentrations along the Fensch River for all sampling campaigns.

III.V.4.2. Optical Methods

The variation in nitrates along the river is also visible on the series of UV-visible spectra, from which the nitrate concentration can be estimated (Ferree and Shannon, 2001). Nitrate concentration is proportional to the maximum of the second derivative of the spectrum between 210 and 250 nm (SD_{225}), as shown in (Figure III.V.7) for the sampling campaign of June 29, 2013, where a high correlation coefficient was found ($r^2 = 0.96$) between these two parameters.

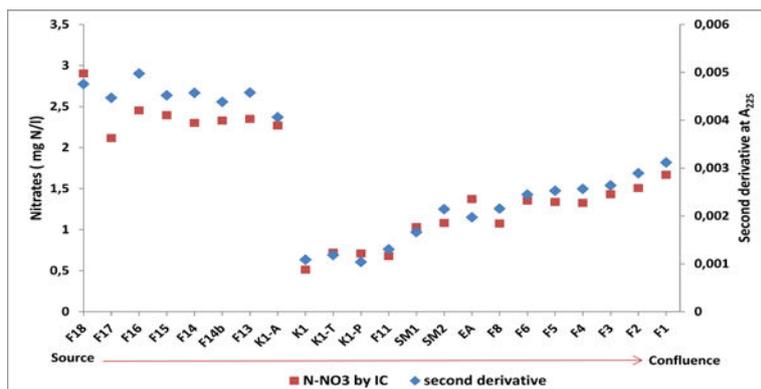


Figure III.V.7 : variation of SD_{225} and the nitrate concentration measured by ion chromatography along the Fensch River for the sampling campaign of June 29, 2013.

Although the use of the second derivative should prevent the effect of absorbance around 254 nm, due to organic substances, the slope of the relationship between nitrates and SD_{225} was variable for all sampling campaigns. $SUVA_{254}$ (UV-absorbance at 254nm /DOC) gives information on the nature of organic matter in the water in terms of its aromaticity; a $SUVA_{254} > 4$ L/mg/m indicates the presence of mainly hydrophobic and especially aromatic material whilst a $SUVA_{254} < 3$ L/mg/m is related to hydrophilic material (Edzwald et Tabiason, 1999; Matilainen et al., 2011). Figure III.V.8 shows the evolution of $SUVA_{254}$ for all sampling campaigns conducted along the Fensch River.

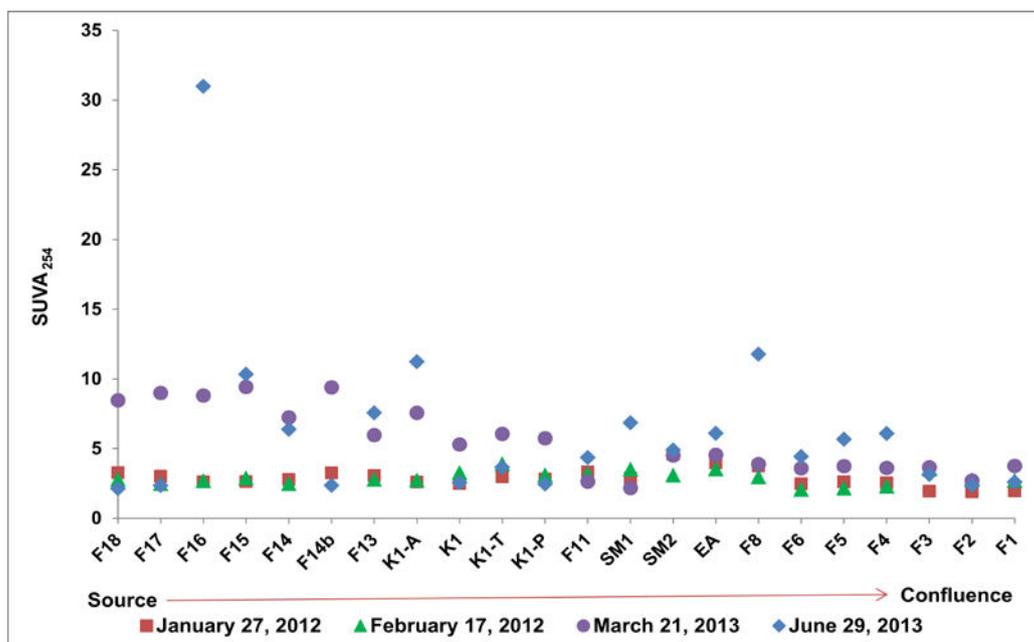


Figure III.V.8 : $SUVA_{254}$ variation along Fensch River for all sampling campaigns.

For the sampling campaigns of January 27, 2012 and February 17, 2012, the $SUVA_{254}$ values were in the range 2 to 5: therefore non aromatic DOM was dominant in these samples. During the sampling campaign of March 21, 2013, which took place after a rain event, $SUVA_{254}$ showed a decreasing trend along the river. The high values observed upstream of the mine discharge ($SUVA_{254}$ varied between 5 and 10) could be linked to runoff water from impervious surfaces or from agricultural soil. No explanation can be proposed for the very high $SUVA_{254}$ observed at station #F16 during the sampling campaign of June 29, 2013. The E2/E3 ratio was obtained by dividing the absorbance at 250 nm by that at 365 nm. It is a proxy that is inversely related to average DOM molecular weight. A higher ratio means a lower molecular weight (Ågren et al., 2008; Nakhili et al., 2014). Figure III.V.9 shows the variation of E2/E3 for all sampling campaigns. A large dispersion of the values is observed. It seems that E2/E3 decreases from the source to station #F13, is stable between this station and station #F8 in Sérémange, before an increase downstream this station. Globally the information extracted from UV-visible spectra does not show drastic changes related to organic matter along the river and between sampling campaigns.

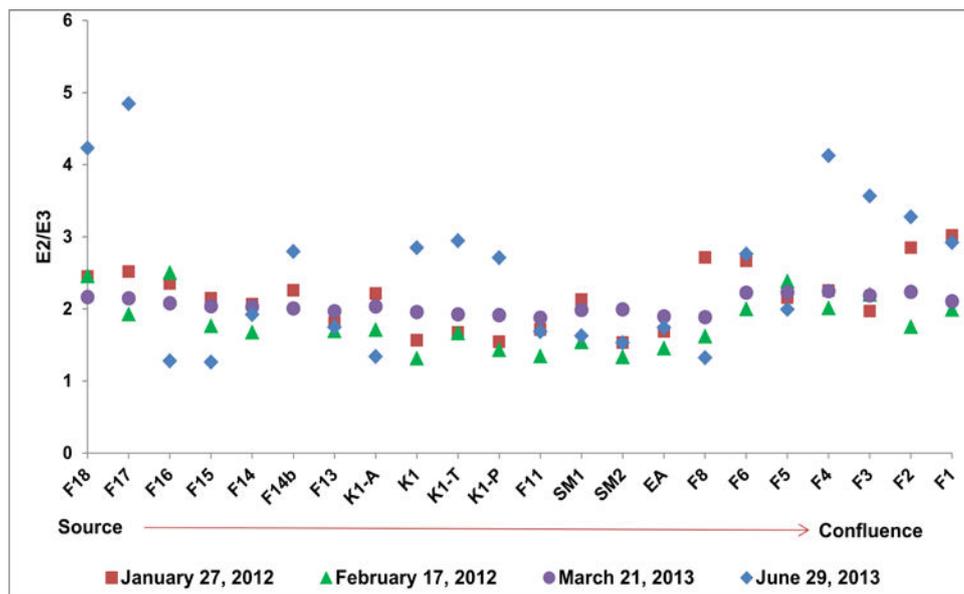


Figure III.V.9 : Evolution of E2/E3 along the Fensch River for all sampling campaigns.

Figure III.V.10 presents the fluorescence spectra (excitation-emission matrix (EEM) and synchronous spectra (SF50)) of three samples (from stations #F18, #F12 and #F3) during the sampling campaign of June 29, 2013. The SF50 spectrum from station #F18 (near the source) showed two peaks: one at $\lambda_{ex} \approx 285\text{nm}$ (tryptophan-like substances (T-F)) and the other at $\lambda_{ex} \approx 355\text{ nm}$ (humic substances (H-F)) (Baker, 2002; Pons et al., 2011). The H-F peak was larger than the T-F peak, which was confirmed by the EEM, where two peaks can be distinguished:

peak C ($\lambda_{\text{ex}} = 300 - 350 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 400 - 500 \text{ nm}$) related to humic substances and peak T at $\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}$ related to tryptophan-like substances (Coble, 1996; Hudson et al., 2007). In the sample of station #F12, the same peaks were found, with T-F peak larger than H-F peak in the SF50 spectrum, and peak T larger than peak C in the EEM. The SF50 for the sample from #F3 showed a different pattern: the peak at $\lambda_{\text{ex}} \approx 285 \text{ nm}$ could be associated with T-H fluorescence but there is an obvious overlap with another peak, whose maximum is at $\lambda_{\text{ex}} \approx 315 \text{ nm}$. The EEM of this sample showed those two peaks for λ_{em} between 350 nm and 400 nm. In terms of PAHs, the peak at $\lambda_{\text{ex}} \approx 285 \text{ nm}$ may correspond to phenanthrene, as shown by Pharr et al. (1992) or, according to Giamarchi et al. (2000), to fluoranthene. The peak at $\lambda_{\text{ex}} \approx 315\text{-}325$ could correspond to pyrene (Selli et al., 2004). Peaks in that excitation wavelength range were found for these two PAH in their SF50 spectra (Figure III.V.11).

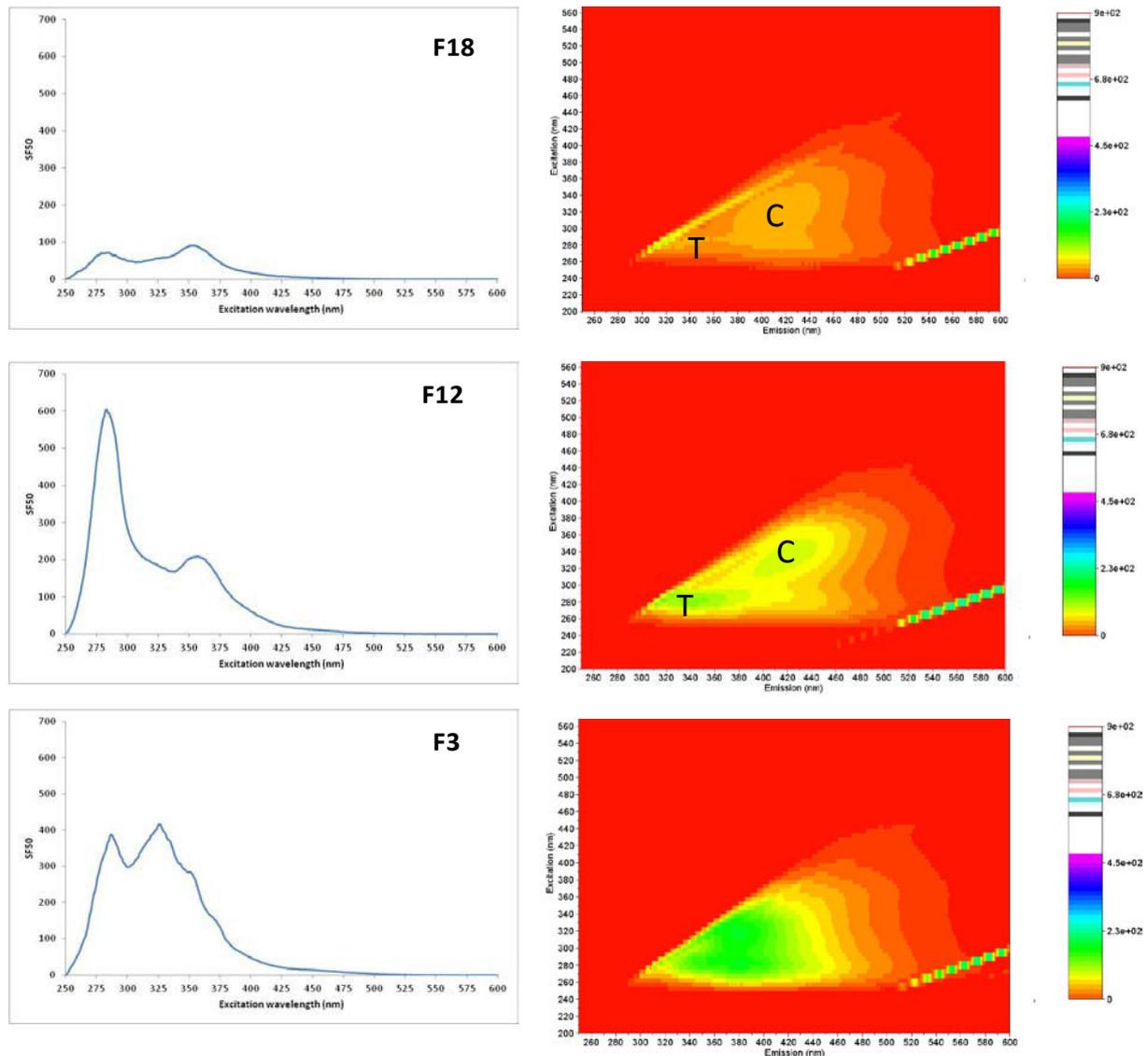


Figure III.V.10 : Fluorescence spectra (excitation-emission matrix (EEM) and synchronous spectra (SFS)) of three samples (F18, F12 and F3) during the sampling campaign of June 29, 2013.

In the remaining part of the text, we will focus on the synchronous fluorescence technique, because it offers the advantage of being able to characterize several fluorophores from only one spectrum. **Figure III.V.12** shows the series of synchronous spectra collected during four different sampling trips between the source and the junction with the Moselle River at Illange. For all sampling campaigns, two clusters can be defined visually: a first cluster corresponds samples upstream of station #F8, where two peaks can be defined (a peak at $\lambda_{\text{ex}} \approx 283$ nm which is normally correlated to tryptophan-like substances and a peak at $\lambda_{\text{ex}} \approx 355$ nm caused by humic-like substances).

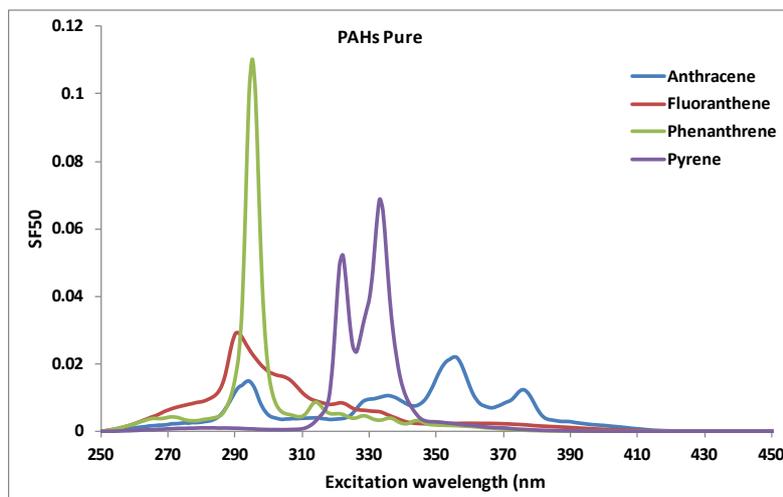


Figure III.V.11 : Synchronous spectra of some PAHs infusions.

The second cluster includes downstream samples, where several peaks appear which are more difficult to relate to humic substances. By comparison with SF50 of single PAHs, phenanthrene, fluoranthene and pyrene could be present in those water samples, but there is no certitude that there are the only organic pollutants present. In order to better understand the variation of DOM nature along the river, Principal Components Analysis (PCA) was used to compare the spectra.

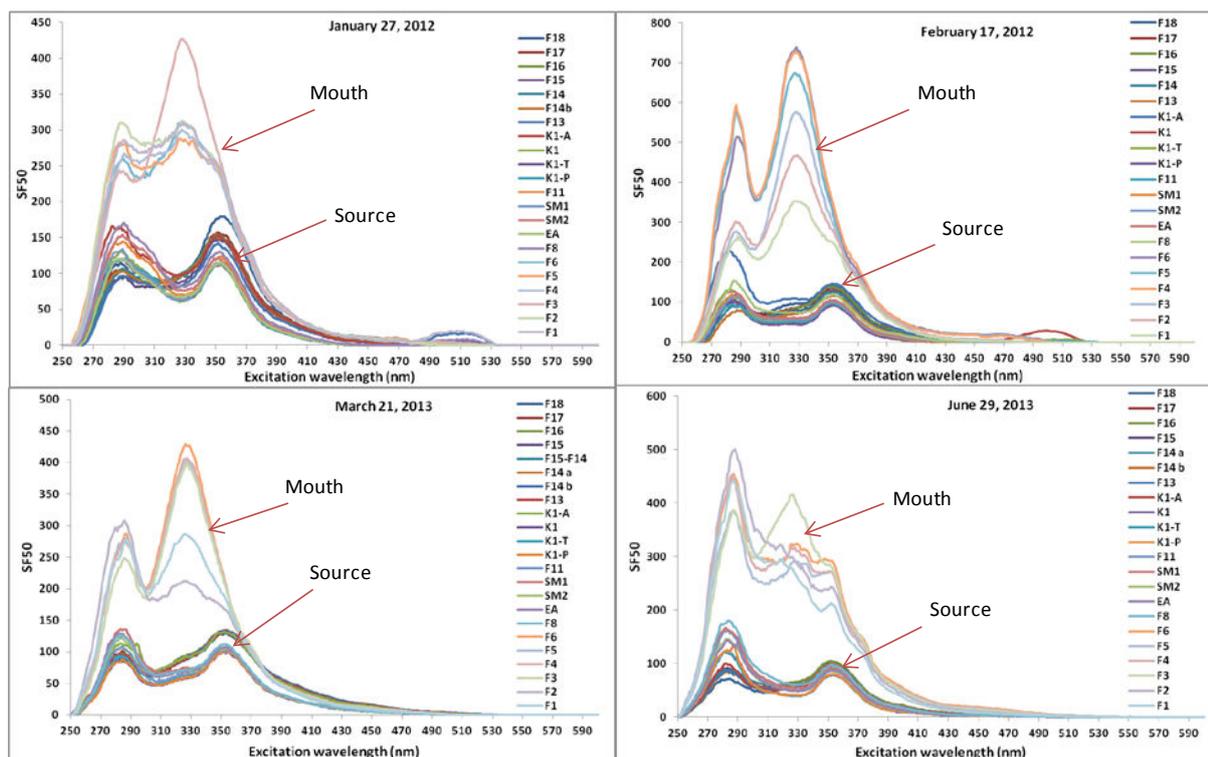


Figure III.V.12 : Series of synchronous spectra collected during four different sampling trips between the source (Fontoy) and the junction with the Moselle River at Illange.

III.V.4.3. Principal Components analysis (PCA)

PCA was first run on each sampling campaign. The plots of PCA factor scores versus excitation wavelength provide an indication of the spectral waveform of each PC and therefore detect groups of fluorophores that contribute to the variance in the spectral signals. PCA factor scores versus excitation wavelength for all sampling campaigns are presented in [Figure III.V.13](#).

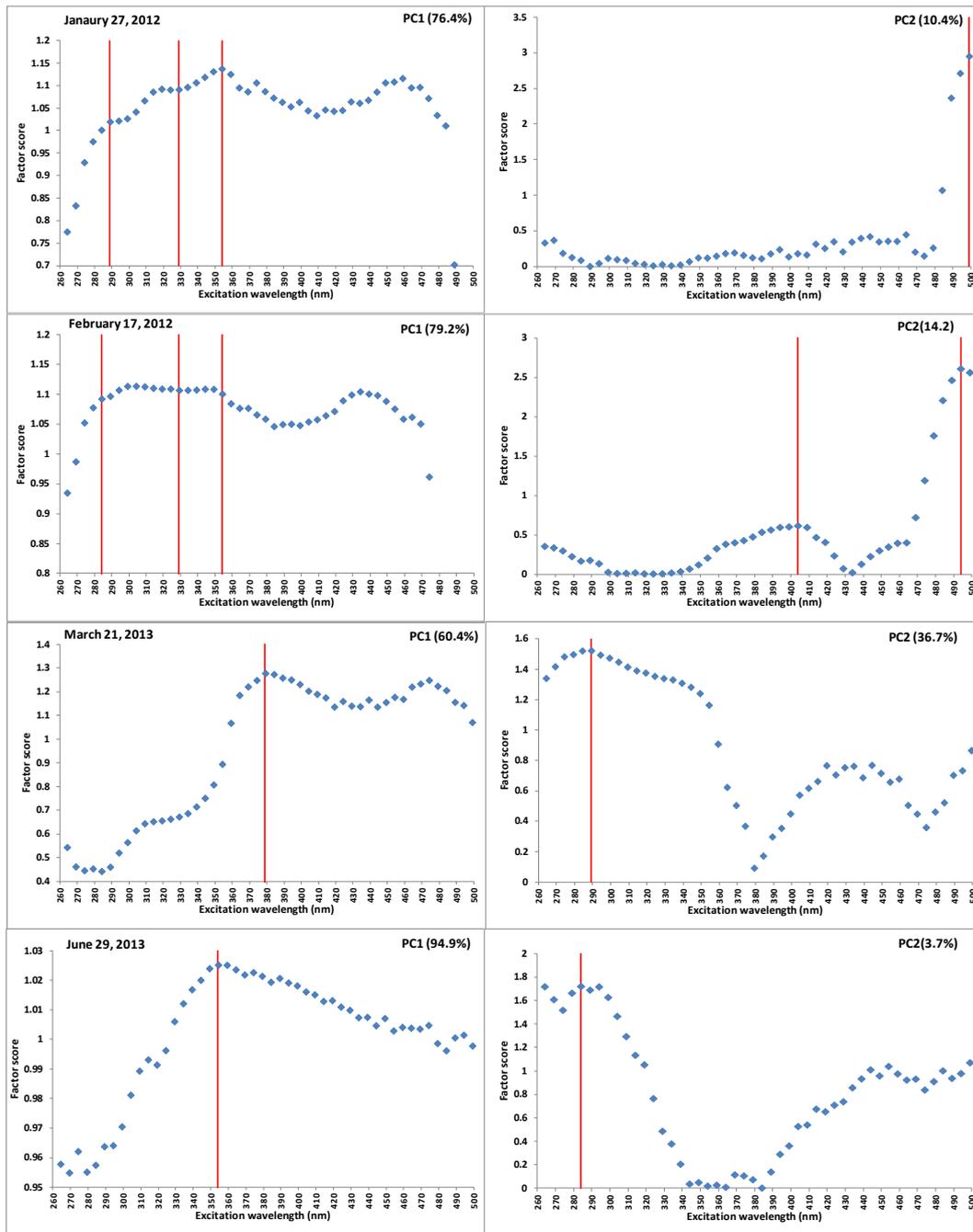


Figure III.V.13 : PCA factor scores versus excitation wavelength for all sampling campaigns.

The PCA of all synchronous spectra for all sampling campaigns yielded three PCs that account around (95%) of the total variance (Figure III.V.14).

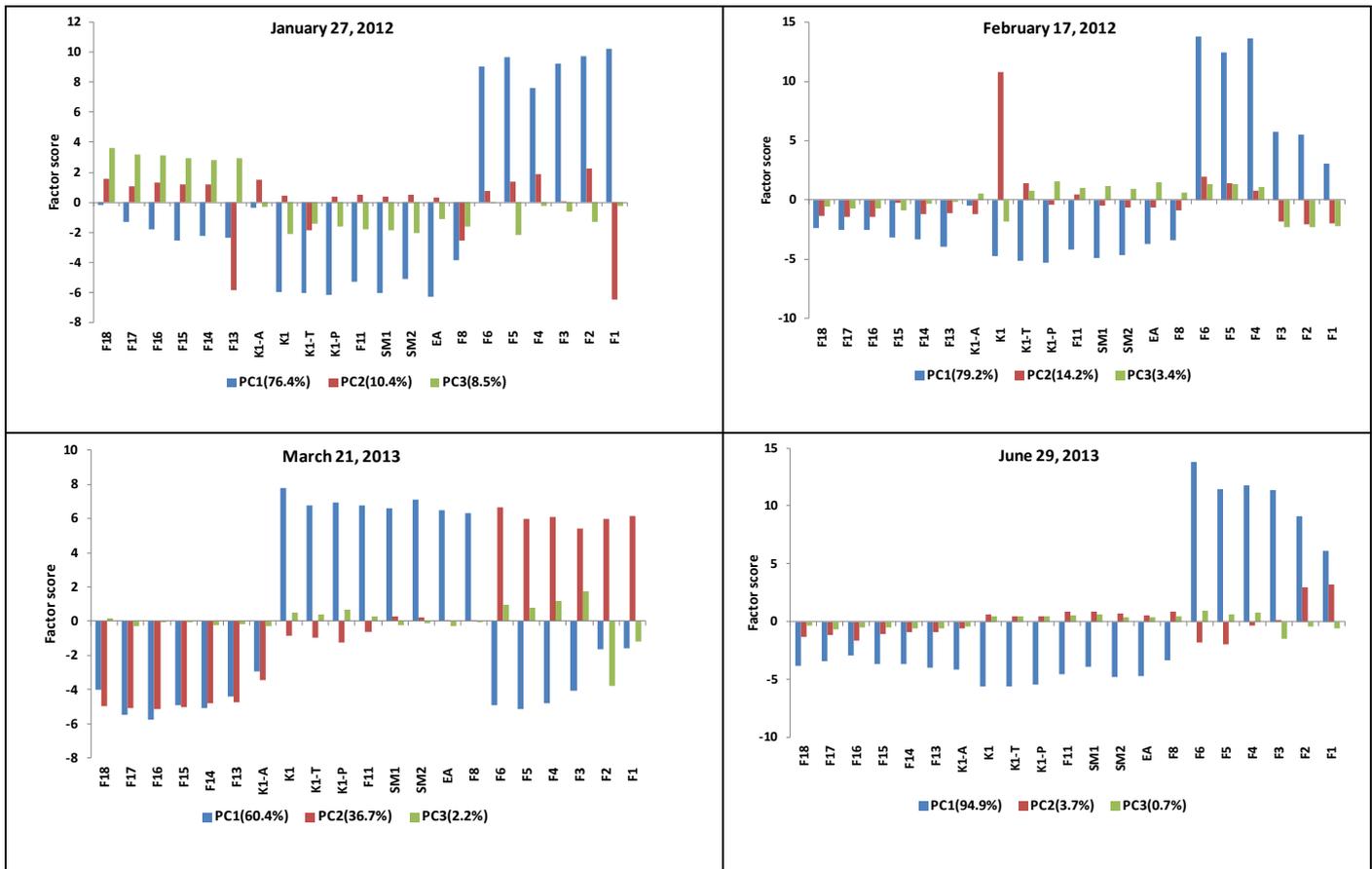


Figure III.V.14 : 3 PCs yielded from synchronous spectra for all sampling campaigns.

For all sampling campaigns, three clusters were generally distinguished: the first cluster corresponds to samples between the source to the station #K1-A, the second one to samples between station#K1 to station# F8 and the third one to samples between station# F6 until the junction with the Moselle River. The sampling campaign of January 27, 2012 showed three PCs accounting for 95.4% of the variance. PC3 (8.6%) is related to fluorophores with λ_{ex} = between 360 and 400 nm: it is dominant in upstream samples (F18 to F13) and could be related to humic-like substances. PC2 (10.4%) is associated with a single fluorophore around (λ_{ex} = 495nm) which is indicative of chlorophyll substances (Wang et al, 2005; Proctor and Roesler, 2010). It was present in almost all samples during this campaign. PC1 (76.4%) is associated with several fluorophores with λ_{ex} in the range 285 to 355 nm. These fluorophores were dominant downstream in stations #F6 to #F1. The loadings of the sampling campaign of February 17, 2012 showed three PCs (96.7% of the variance). PC2 (14.2%) at λ_{ex} =494 nm is correlated to chlorophyll substances. It was only dominant in the sample from station #K1. PC1 (79.2%) had corresponds to λ_{ex} between 285 and 355 nm and was dominant in all downstream samples (from stations #F6 to “F1). Three PCs (99% of the variance) were found in sampling campaign of March 21, 2013. PC1 (60.4%) was dominant in samples from the station #K1 to

the station #F8. It is associated with several fluorophores between λ_{ex} = 355 to 375nm and humic-like substances dominant in these samples. PC2 (36.7%) was found in downstream samples (from stations #F6 to #F1). The main fluorophore was around λ_{ex} = 290 nm which could be correlated to the presence of PAHs like phenanthrene. The loading of the sampling campaign of June 29, 2013 indicated that PC1 (94.9% of the variance) was dominant in downstream samples (from stations #F6 to #F1). It is associated with several fluorophores at λ_{ex} between 310 nm and 360 nm: several kinds of organic matter could participate in PC1.

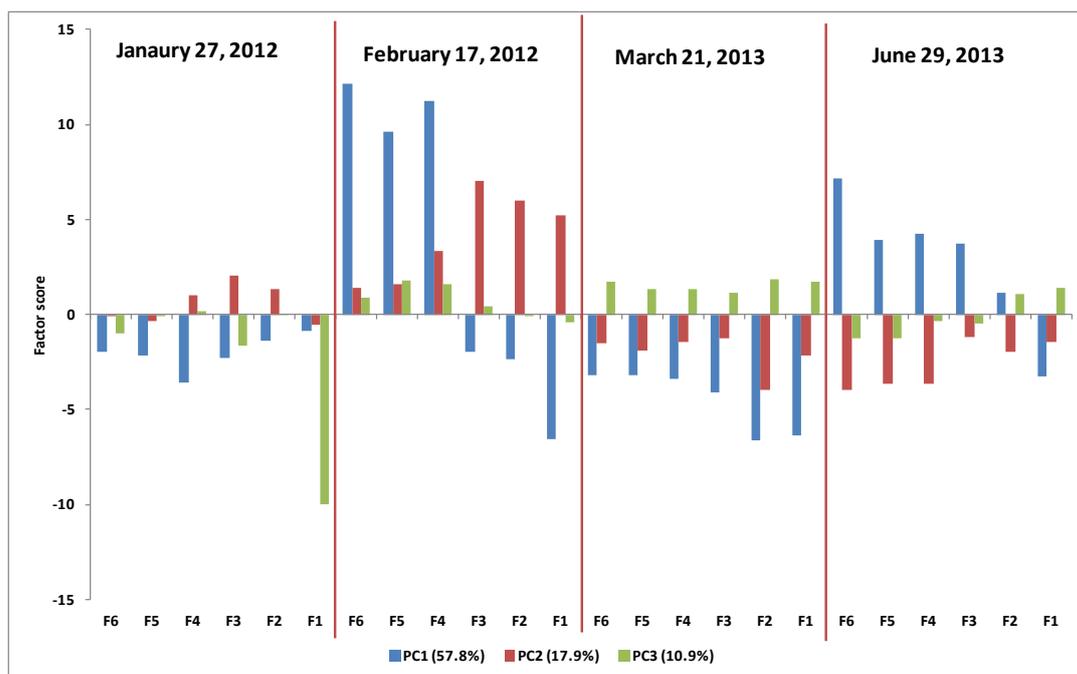


Figure III.V.15 : Three PCs extracted from synchronous spectra of all downstream samples for all sampling campaigns.

The loading of all downstream samples (from stations #F6 to #F1) for all sampling campaigns (Figure III.V.15) showed three PCs accounting for 86.5% of the variance. PC1 (57.8%) is associated to fluorophores with λ_{ex} = 289 to 300 nm and λ_{ex} = 355 nm. It is dominant during the sampling campaigns of February 17, 2012 and June 29, 2013. PC2 (17.9%) is related to fluorophores at λ_{ex} = 320nm to 340 nm. It was present during the sampling campaigns of January 27, 2012 and February 17, 2012. PC3 (10.9%) is linked to fluorophores at λ_{ex} = 324 and 499 nm and is dominant during the sampling campaign of March 21, 2013.

III.V.5. Conclusion

In order to monitor the improvement of an industrial river status, sampling campaigns were organized along the river. In addition to the classical analyzes, optical methods (UV-visible spectrometry and fluorescence) were applied to characterize the dissolved organic matter. Moderate results were obtained by the examination of UV-visible spectra which did not show large variations with respect to space and time, except for the lower UV range, related to nitrates. Synchronous fluorescence spectra showed a high variability of the composition of dissolved organic material between the upstream and downstream and versus time too. In the lower part, PAHs affect the shape of the spectra but extraction of their exact nature and concentration seem difficult, as there is no certitude that they are the only organic pollutants present. The PCA of all synchronous spectra for all sampling campaigns yielded three PCs accounting around 95% of the variance thus representing well the variability. They enable to define three clusters, corresponding to key sections of the river course (upstream of the mine discharge, downstream of station #F8, and between these two stations, when a visual examination of the spectra did not permit to get such refinement. Optical methods were found useful to monitor easily the water quality of this industrial river and can help the stakeholders to define when more elaborated and expensive laboratory analyses should be done.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES DE TRAVAIL

Les activités anthropiques réduisent considérablement la qualité des eaux de surface des systèmes aquatiques dans les bassins versants. Les rivières dans un bassin versant jouent un rôle majeur dans le transport et éventuellement l'épuration des eaux résiduaires municipales et industrielles plus ou moins bien traitées et celle des eaux de ruissellement provenant des terres agricoles. D'autre part, dans un bassin versant, les rivières constituent des ressources en eau qui peuvent être mobilisées pour des utilisations domestiques, industrielles et agricole, voire la production d'eau potable. Ainsi, il est impératif de prévenir et de contrôler la pollution des rivières et de disposer d'informations fiables sur la qualité de l'eau pour une gestion efficace. Pour la plupart des bassins versants avec une forte variabilité de conditions topographiques et de couvert végétal et urbain, la qualité de l'eau des rivières est caractérisée par un degré élevé d'hétérogénéité dans l'espace et le temps. Cela rend souvent difficile l'identification des sources de pollution, ce qui est nécessaire pour contrôler cette pollution et gérer efficacement les ressources en eau.

La Directive Cadre sur l'Eau exige le retour au bon état des cours d'eau en Europe. Ces cours d'eau reçoivent en effet différentes pollutions liées aux différentes activités économiques des populations installées le long de leurs rives. On s'intéresse souvent de façon isolée à des types particuliers de pollution: pollution agricole dues aux pesticides, engrais et résidus d'élevage en milieu rural, pollution spécifique d'une industrie (sidérurgie, papeterie), pollution domestique plus ou moins bien traitée. Or dans de nombreux cas, on a affaire à un mélange de polluants. Ainsi en milieu rural, les cours d'eau sont impactés par des polluants d'origine agricole et des polluants d'origine domestique (eaux de vannes, détergents domestiques). Certes, progressivement les communes rurales sont équipées d'installations de traitement mais les progrès sont lents, notamment dans le cas d'habitations isolées. De même lorsqu'un cours d'eau traverse une grande agglomération, il transporte depuis l'amont un certain nombre de polluants auxquels vont s'ajouter ceux rejetés par l'intermédiaire de déversoirs d'orage ou d'une station d'épuration. Une fois rejetés dans le milieu naturel, ces polluants sont soumis à ce que l'on appelle pudiquement " l'épuration naturelle " qui conduit dans de nombreux cas à des problèmes d'eutrophisation des cours d'eau. Les phénomènes auxquels sont soumis les polluants sont notamment la biodégradation, l'assimilation par les plantes, l'adsorption sur des surfaces, la photolyse.

Dans le cas de la Moselle, la pollution générée par les activités humaines dans la partie française du bassin versant de la Moselle impacte la qualité des eaux de surface en aval, et donc celle du Rhin. Notre but était de contribuer à relier l'état de certains affluents de la Moselle (Madon, Meurthe, Vologne et Fensch) aux pressions anthropiques auxquels ils sont soumis et de proposer une stratégie pour calculer les flux des polluants le long de ces cours d'eau. Dans ce contexte des campagnes de prélèvement ont été effectués le long de ces affluents. Outre les paramètres habituels de caractérisation de l'état des masses d'eau (conductivité, pH, carbone organique dissous, azote ammoniacal, nitrates) une attention particulière a été portée aux propriétés optiques (absorbance UV-visible, fluorescence) de la matière organique dissous afin de mieux comprendre son origine.

Cette étude s'est articulée en plusieurs parties:

- La détection de la présence des azurants optiques a été effectuée par fluorescence différentielle après l'exposition aux UV pendant 15 min. La méthode, basée sur la décroissance de la fluorescence à $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm, a été validée pour des azurants optiques commerciaux dans de l'eau déminéralisée et dans l'eau de la rivière collectée en amont de toutes sources de pollution. Les interférences possibles dues à la matière organique naturelle (des substances humiques) et à des colorants (possiblement présents dans des effluents textiles) ont été testés. Bien que la présence de l'acide humique influence la diminution du spectre de fluorescence synchrone des azurants optiques après l'irradiation par UV, l'application de la méthode proposée, en présence d'une solution à 10 mg / L d'acide humique reste efficace. Par contre, un effet limité des colorants a été observée. La méthode a ensuite été appliquée sur des échantillons collectés le long de la Vologne (une rivière touchée par les rejets des STEP ainsi que les rejets des papeteries, usines du textile et du bois). Une augmentation de la décroissance de fluorescence à $\lambda_{\text{ex}} = 360$ nm a été observée dans les échantillons affectés par des rejets domestiques ou industriels. Cependant certaines substances humiques liées au bois peuvent interférer avec la détection des azurants optiques.

- Des campagnes de prélèvements ont été effectuées le long de la rivière Madon et à l'aide d'un projet de recherche participative et ont permis d'avoir une idée sur la variation de la pollution le long de cette rivière, en particulier en ce qui concerne la pollution liée aux activités agricoles (N-NO_3^-) et les rejets d'eaux usées non traitées (N-NH_4^+). Une méthode pour calculer les flux de nutriments à chaque point de prélèvement le long de la rivière a été développée en combinant les données de SIG sur le sous-bassin hydrographique à chaque point de

prélèvement et les débits spécifiques dans les stations de jaugeage proposés par le site HYDRO. Une très bonne cartographie des flux d'éléments nutritifs est possible: il permet d'expliquer le métabolisme de la rivière pour les zones localisées, dont la restauration et le contrôle des drainages agricoles peuvent augmenter l'élimination des nutriments et de limiter l'exportation des nutriments à partir d'un bassin hydrographique donné. La méthode de calcul de flux peut être étendue à d'autres rivières si des stations de jaugeage sont disponibles.

- Ces campagnes d'échantillonnage ont permis également de caractériser la matière organique par des méthodes spectrophotométriques (spectres UV-visible et spectres de fluorescence synchrone). Une bonne corrélation a été trouvée entre le COD (mg / L) et l'absorbance à 254 nm. La différence de comportement et les valeurs de $SUVA_{254}$ ont montré un changement significatif dans la nature de la matrice organique. Une bonne corrélation entre la dérivée seconde du spectre UV-vis (observée à 225 nm) et la concentration en nitrates mesurée par chromatographie ionique a également été observée. L'analyse en composantes principales (ACP) appliquée au spectre de fluorescence global et une méthode de la décomposition des spectres selon des fonctions de Gauss représentatives des spectres de fluorescence de substances individuelles (ou individualisables) ont montré être des techniques efficaces permettant d'identifier les éléments constitutifs des spectres de fluorescence synchrone. Les résultats de l'ACP ont montré que la matière organique dissoute est composé de plusieurs fluorophores. En général trois «types» de spectres de fluorescence ont été extraits par cette méthode dans le cas du Madon, représentant 95% de la variation dans le signal spectral. La composante principale majoritaire est représentative des substances humiques, les deux autres permettant de suivre des composés de type tryptophane ou chlorophylle. La décomposition en fonction de Gauss est en accord avec ces résultats, et dans ce cas où les spectres sont bien structurés, permet d'avoir des résultats plus fin, avec notamment la définition de deux types de substances humiques.

- Des séries de campagnes de prélèvement le long de la Meurthe dans sa traversée du Grand Nancy ont révélé la complexité de la relation entre la fluorescence de type tryptophane, liée en milieu urbain le plus souvent à des rejets d'eaux résiduaires urbaines non ou mal traités, et l'azote ammoniacal, que l'on associe souvent au même type de rejet. La spectroscopie de fluorescence synchrone a aidé à comprendre la présence de d'azote ammoniacal d'origine minéral, due à des rejets industriels en amont de la zone d'étude. Ces résultats appuient l'idée d'utiliser T-F comme un indicateur de la pollution anthropique liée à eaux usées non traitées. En particulier, il semble qu'il puisse être utilisé comme indicateur de la présence de bactéries fécales.

- Afin de suivre l'amélioration de l'état d'une rivière très fortement impactée par des rejets industriels (exhaure de mine de fer, sidérurgie), des campagnes de prélèvement ont été organisées le long de la Fensch. En plus des analyses classiques, des méthodes optiques (par spectrométrie UV-visible et fluorescence) ont été appliquées pour caractériser la matière organique dissoute. Les spectres de fluorescence synchrone a montré une forte variabilité de la composition de matière organique dissoute entre l'amont et l'aval et en fonction du temps aussi. Dans la partie aval, les HAPs affectent la forme des spectres mais l'extraction de leur nature exacte et la concentration semble difficile, notamment par des méthodes de décomposition en fonctions de Gauss, qui avaient fait leurs preuves dans le cas du Madon. De plus il n'y a pas de certitude que ce soient les seuls polluants organiques présents. L'analyse en composantes principales de tous les spectres synchrone pour toutes les campagnes de prélèvement a donné trois PCs représentent environ 95% de la variance qui représente bien la variabilité. Ils permettent de définir trois groupes, correspondant à des points clés du cours de la rivière (en amont de la décharge de la mine, en aval de la station de Sérémange, et entre ces deux stations). Les méthodes optiques ont été trouvés utiles pour suivre facilement la qualité de cette rivière industrielle de l'eau et peut aider les intervenants pour définir lorsque des analyses de laboratoire plus élaborés et coûteux doivent être effectués

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent d'envisager de nouvelles **perspectives** pour les études futures.

Les campagnes de prélèvement avec un pas spatial fin permettent de mieux comprendre les différentes origines des pollutions, de connaître les diverses phases minérales, organiques. Ceci peut être continué sur le long terme pour les rivières déjà étudiées, afin de pouvoir tenir compte de la variabilité climatique mais aussi des aménagements effectués pour leur restauration ou des modifications du tissu socio-économique qui les bordent. D'autres rivières du bassin versant de la Moselle, comme l'Orne, qui suscite un fort intérêt en tant que rivière industrielle dont la restauration est bien avancée, pourraient être étudiées de la même manière. Le protocole peut bien sûr être étendu à d'autres bassins versants.

La détermination fine des flux de pollution demande la connaissance des débits. Il est possible de les estimer, comme cela a été réalisé pour le Madon. L'extension à d'autres cours d'eau est possible, mais nécessite l'existence de stations de mesure de débit. Ainsi l'utilisation de la

procédure sur la Vologne s'est heurtée au fait qu'il n'existe qu'une seule station de jaugeage tout à l'aval du cours d'eau. Dans le cas de cours d'eau comme la Fensch, la situation est encore plus compliquée : outre le fait que la topographie du bassin versant a été fortement modifiée par l'urbanisation, il n'y a pas de station de mesure et il faut tenir compte des eaux d'exhaure de mine... Cependant il serait intéressant de pouvoir continuer à réfléchir sur l'estimation des débits pour pouvoir estimer les flux de pollution et leur devenir au long du cours d'eau.

Les méthodes spectroscopiques (spectres UV-visible et spectres de fluorescence synchrone) ont permis de caractériser mieux la pollution organique dissoute. La spectroscopie de fluorescence synchrone est une méthode rapide, permettant d'obtenir des spectres en général bien structurés. La décomposition en fonction de Gauss permet d'isoler des pseudo-constituants et de suivre leur « concentration » en fonction du temps et de l'espace. Il est possible d'optimiser cette décomposition, notamment par une recherche automatisée du nombre de pseudo-constituants. Cependant cette décomposition a connu sa limite dans le cas de la présence de composés de type HAPs, dont les spectres sont peu structurés. Dans ce cas l'analyse par composantes principales a donné des résultats satisfaisants.

L'extension de la fluorescence synchrone bi-dimensionnelle à une troisième dimension, c'est-à-dire en réalisant un ensemble de spectres avec différents décalages, permettrait d'enrichir la méthode, comme cela a déjà été suggéré dans la littérature.

Un projet de recherche participative impliquant des enfants d'écoles primaires le long du Madon s'est révélé très enrichissant à la fois du point de vue humain et scientifique. En effet la possibilité d'acquérir un grand nombre d'échantillons en un même lieu en fonction du temps est très complémentaire, du point de vue scientifique, de la réalisation de campagnes de prélèvement au fil de l'eau. D'autre part, nous espérons que cette expérience a fait prendre conscience aux enfants de l'importance de l'eau. Nous souhaiterions qu'elle soit développée à la fois au niveau scolaire et associatif.

References

- Ågren, A., Buffam, I., Berggren, M., Bishop, K., Jansson, M., Laudon, H., 2008. Dissolved organic carbon characteristics in boreal streams in a forest-wetland gradient during the transition between winter and summer. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 113, n/a–n/a.
- Ahmad, S.R., Reynolds, D.M., 1995. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research* 29, 1599–1602.
- Albek, E., 2003. Estimation of point and diffuse contaminant loads to streams by non-parametric regression analysis of monitoring data. *Water Air Sol Poll.* 147, 229–243.
- Almeida, C.A., Quintar, S., González, P., Mallea, M.A., 2007. Influence of urbanization and tourist activities on the water quality of the Potrero de los Funes River (San Luis – Argentina). *Environ Monit Assess* 133, 459–465.
- Alonso, E., Santos, A., Callejón, M., Jiménez, J., 2004. Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadiamar river basin. *Chemosphere*. 56, 561–570.
- Andrade Eiroa, A., Vazquez Blanco, E., López Mahía, P., Muniategui Lorenzo, S., Prada Rodríguez, D., Fernandez Fernandez, E., 2000. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a complex mixture by second-derivative constant-energy synchronous spectrofluorimetry. *Talanta* 51, 677–684.
- Anliker R. 1975. History of whitening. *Environ Qual Saf Suppl.* 4:12-8.
- Armstrong M.D., Shaw, K.N.F, Gortatowski M.J. and Singer H. (1958) The indole acids of human urine. Paper chromatography of indole acids. *The Journal of biochemical Chemistry*, **232**, 17-30.
- Aw, T.G., Rose, J.B., 2012. Detection of pathogens in water: from phylochips to qPCR to pyrosequencing. *Current Opinion in Biotechnology* 23, 422–430.
- Baker A., Inverarity R., Charlton M., Richmond S. 2003 Detecting river pollution using fluorescence spectrophotometry: case studies from the Ouseburn, NE England. *Environmental Pollution* 124, 57–70.
- Baker, A., 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-

- impacted rivers. *Environmental Science & Technology* 35, 948–953.
- Baker, A., 2002. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of river waters impacted by a tissue mill effluent. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1377–1382.
- Baker, A., 2002. Fluorescence properties of some farm wastes: implications for water quality monitoring. *Water Res.* 36, 189–195.
- Baker, A., Inverarity R., 2004. Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality. *Hydrol. Process.* **18**, 2927–2945
- Barker, J. D., Sharp, M. J., Turner, R. J., 2009. Using synchronous fluorescence spectroscopy and principal components analysis to monitor dissolved organic matter dynamics in a glacier system. *Hydrol. Process.* 23, 1487–1500
- Baurès, E., Delpla, I., Merel, S., Thomas, M.-F., Jung, A.-V., Thomas, O., 2013. Variation of organic carbon and nitrate with river flow within an oceanic regime in a rural area and potential impacts for drinking water production. *J. Hydrol.* 477, 86–93.
- Beck, A. J., Jones K. C., Hayes M. B. H., Mingelgrin, U., 1993. *Organic Substances in Soil and Water: Natural Constituents and Their Influences on Contaminant Behavior*, Eds. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Becker, A.M., Gerstmann, S., Frank, H., 2008. Perfluorooctane surfactants in waste waters, the major source of river pollution. *Chemosphere.* 72, 115–121.
- Betton, C. W., B. W. Webb., D. E. Walling., 1991. Recent trends in NO₃-N concentration and loads in British rivers, In: Peters, N. E. and Walling, D. E. (Eds.) ,*Sediment and Stream Water Quality in a Changing Environment: Trends and Explanation*, IAHS AISH Publ.203, pp. 169–180.
- Beyer, J., Jonsson G., Porte G., Krahe M.M., Ariese F., 2010. Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 30(3) 224-244.
- Billen, G., Garnier, J., Mouchel, J.-M., Silvestre, M., 2007. The Seine system: introduction to a multidisciplinary approach of the functioning of a regional river system. *Sci. Total Environ.* 375, 1–12.

- Billett, M.F., Deacon, C.M., Palmer, S.M., Dawson, J.J.C., Hope, D., 2006. Connecting organic carbon in stream water and soils in a peatland catchment. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences* 111, n/a–n/a.
- Boving, T. B., Meritt, D. L., Boothroyd, J. C., 2004. Fingerprinting sources of bacterial input into small residential watersheds: fate of fluorescent whitening agents. *Environ. Geol.* 46, 228–232.
- Cao, Y., Griffith, J. F., Weisberg, S. B., 2009. Evaluation of optical brightener photodecay characteristics for detection of human fecal contamination. *Water Res.* 43, 2273–2279.
- Carstea, E.M., Baker, A., Bieroza, M., Reynolds, D., 2010. Continuous fluorescence excitation–emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Res.* 44, 5356–5366.
- Cheung, K.C., Poon, B.H.T., Lan, C.Y., Wong, M.H., 2003. Assessment of metal and nutrient concentrations in river water and sediment collected from the cities in the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere.* 52, 1431–1440.
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346.
- Countway, R.E., Canuel, E.A., Dickhut, R.M., 2007. Sources of particulate organic matter in surface waters of the York River, VA estuary. *Org. Geochem.* 38, 365–379.
- Davis, A.P., McCuen, R.H., 2005. *Water Quality Parameters. Stormwater Management for Smart Growth* 12–36.
- De Souza Sierra, M.M., Donard, O.F.X., Lamotte, M., Belin, C., Ewald, M., 1994. Fluorescence spectroscopy of coastal and marine waters. *Mar. Chem.* 47, 127–144.
- Dixon, L. K., 2009. *Tracing Anthropogenic Wastes: Detection of Fluorescent Optical Brighteners in a Gradient of Natural Organic Matter Fluorescence*, Graduate School Theses and Dissertations. University of South Florida, USA, <http://scholarcommons.usf.edu/etd/3815>.
- Djikanović D., Kalauzi A., Jeremić M., Mičić M., Radotić K., 2007. Deconvolution of fluorescence spectra: Contribution to the structural analysis of complex molecules. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 54, 188–192

- Doyle, M.W., Harbor, J.M., Rich, C.F., Spacie, A., 2000. Examining the Effects of Urbanization on Streams Using Indicators of Geomorphic Stability. *Physical Geography* 21, 155–181.
- Duan, W., He, B., Takara, K., Luo, P., Nover, D., Sahu, N., Yamashiki, Y., 2013. Spatiotemporal evaluation of water quality incidents in Japan between 1996 and 2007. *Chemosphere*.
- Dubayová K, Kušnír J. and Podracka L. (2003) Diagnostic monitoring of urine by means of synchronous fluorescence spectrum. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods*, **55**, 111-119.
- Edzwald, J.K., Tobiasson, J.E., 1999. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view. *Water Science and Technology* 40, 63–70.
- Esbensen, K.H., Geladi, P., 2009. Principal Component Analysis: Concept, Geometrical Interpretation, Mathematical Background, Algorithms, History, Practice, in: *Comprehensive Chemometrics*. Elsevier, pp. 211–226.
- Ferree, M.A., Shannon, R.D., 2001. Evaluation of a second derivative UV/visible spectroscopy technique for nitrate and total nitrogen analysis of wastewater samples. *Water research* 35, 327–332.
- Flanagan, P.J., Unit, E.R., 1988. Parameters of water quality: interpretation and standards. Environmental Research Unit.
- Fukushima T. and Shiota T. (1972) Pterins in human urine. *The Journal of Biological Chemistry*, **247**, 4549-4556.
- Garnier, J., Billen, G., Palfner, L., 1999. Understanding the oxygen budget and related ecological processes in the river Mosel: the RIVERSTRAHLER approach. *Hydrobiologia*. 410, 151–166.
- George, I., Crop, P., Servais, P., 2002. Fecal coliform removal in wastewater treatment plants studied by plate counts and enzymatic methods. *Water Research* 36, 2607–2617.
- George, I., Petit, M., Servais, P., 2000. Use of enzymatic methods for rapid enumeration of coliforms in freshwaters. *Journal of applied microbiology* 88, 404–413.

- George, I., Petit, M., Theate, C., Servais, P., 2001. Distribution of coliforms in the Seine River and Estuary (France) studied by rapid enzymatic methods and plate counts. *Estuaries* 24, 994–1002.
- Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., Gimouhopoulos, K., 2002. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes Pigments* 52, 69–78.
- Giamarchi, P., Stephan, L., Salomon, S., Le Bihan, A., 2000. Multicomponent determination of a polyaromatic hydrocarbon mixture by direct fluorescence measurements. *Journal of Fluorescence* 10, 393–402.
- Girard, M.-C., Walter, C., Rémy, J.-C., Berthelin, J., Morel, J.-L., 2011. *Sols et environnement - 2e édition - Cours, exercices et études de cas - Livre+compléments en ligne: Cours, exercices corrigés et études de cas.* Dunod.
- Gold, H., 1975. The chemistry of fluorescent whitening agents. major structural types. *Environ. Qual. Saf. Suppl.* 4, 25–36.
- Gonzalo, C., Camargo, J.A., 2013. The impact of an industrial effluent on the water quality, submersed macrophytes and benthic macroinvertebrates in a dammed river of Central Spain. *Chemosphere*. 93, 1117-1124.
- Grigorakis, K., Rigos, G., 2011. Aquaculture effects on environmental and public welfare – The case of Mediterranean mariculture. *Chemosphere* 85, 899–919.
- Guo, X., Yuan, D., Jiang, J., Zhang, H., Deng, Y., 2013. Detection of dissolved organic matter in saline-alkali soils using synchronous fluorescence spectroscopy and principal component analysis. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 104, 280–286.
- Han, S., Cheng, X., Ma, S., Ren, T., 2006. Application of synchronous fluorescence spectrometry in separation of aromatics from hydrotreated naphthenic oil. *Petrol. Sci. Technol.* 24, 851–858.
- Hartel, P.G., Rodgers, K., Moody, G.L., Hemmings, S. N. J., Fisher, J.A., McDonald, J.L., 2008. Combining targeted sampling and fluorometry to identify human fecal contamination in a freshwater creek. *J. Water Health* 6, 105–116.
- Hartel, P.G., Hagedorn, C., McDonald, J.L., 2007. Exposing water samples to ultraviolet light

- improves fluorometry for detecting human fecal contamination. *Water Res.* 41, 3629–3642.
- Hayashi, Y. S. M., Takada, H., 2002. Fluorescent whitening agents in Tokyo bay and adjacent rivers: their application as anthropogenic molecular markers in coastal environments. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3556–3563.
- Henderson, R.K., Baker, A., Murphy, K.R., 2009. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. *Water Res.* 43, 863–881.
- HERA, 2004. Fluorescent Brightener FWA-1 (CAS 16090-02-1), Human & Environmental
- Hixon, J, Reshetnyak Y.K. (2009) Algorithm for the analysis of tryptophan fluorescence spectra and their correlation with protein structural parameters. *Algorithms*, 2, 1155-1176.
- Hollis, G.E., 1975. The effect of urbanization on floods of different recurrence interval. *Water Resources Research* 11, 431–435.
- Hope, D., Billett, M.F., Cresser, M.S., 1994. A review of the export of carbon in river water: Fluxes and processes. *Environ. Pollut.* 84, 301–324.
- Hudson, N., Baker, A., Reynolds, D., 2007. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters—a review. *River Res. Appl.* 23, 631–649.
- Inman, E.L., Winefordner, J.D., 1982. Constant energy synchronous fluorescence for analysis of polynuclear aromatic hydrocarbon mixtures. *Anal. Chem.* 54, 2018–2022.
- Jaffé, R., Boyer, J.N., Lu, X., Maie, N., Yang, C., Scully, N.M., Mock, S., 2004. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine Chemistry* 84, 195–210.
- Jeanneau, L., Faure, P., Montarges-Pelletier, E., 2008. Quantitative multimolecular marker approach to investigate the spatial variability of the transfer of pollution from the Fensch River to the Moselle River (France). *Sci. Total Environ.* 389, 503–513.
- Jeanneau, L., Faure, P., Montarges-Pelletier, E., Ramelli, M., 2006. Impact of a highly contaminated river on a more important hydrologic system: changes in organic markers. *Science of the Total Environment* 372, 183–192.

- Johnson, A.C., Acreman, M.C., Dunbar, M.J., Feist, S.W., Giacomello, A.M., Gozlan, R.E., Hinsley, S.A., Ibbotson, A.T., Jarvie, H.P., Jones, J.I., Longshaw, M., Maberly, S.C., Marsh, T.J., Neal, C., Newman, J.R., Nunn, M.A., Pickup, R.W., Reynard, N.S., Sullivan, C.A., Sumpter, J.P., Williams, R.J., 2009. The British river of the future: How climate change and human activity might affect two contrasting river ecosystems in England. *Science of The Total Environment* 407, 4787–4798.
- Kim, K.-H., Jahan, S.A., Kabir, E., Brown, R.J.C., 2013. A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects. *Environment International* 60, 71–80.
- Kramer, J. B., Canonica, S., Hoigne, J., Kaschig, J., 1996. Degradation of fluorescent whitening agents in sunlit natural waters. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2227–2234.
- Krusche, A.V., Martinelli, L.A., Victoria, R.L., Bernardes, M., de Camargo, P.B., Ballester, M.V., Trumbore, S.E., 2002. Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). *Water Res.* 36, 2743–2752.
- Laudon, H., Köhler, S., and Buffam, I., 2004. Seasonal dependency in DOC export from seven boreal catchments in northern Sweden, *Aquat. Sci.* 66, 223–230.
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C. A., 2009. Fluorescence intensity calibration using the Raman scatter peak of water. *Appl. Spectrosc.* 63, 936–940.
- Le, T.P.Q., 2010. Nutrient (N, P, Si) transfers in the subtropical Red River system (China and Vietnam): Modelling and budget of nutrient sources and sinks. *J. Asian Earth Sci.* 37, 259–274.
- Li, J., Fuller, S., Cattle, J., Pang Way, C., Brynn Hibbert, D., 2004. Matching fluorescence spectra of oil spills with spectra from suspect sources. *Analytica Chimica Acta* 514, 51–56.
- Loperfido, J.V., 2014. 4.5 - Surface Water Quality in Streams and Rivers: Scaling and Climate Change, in: Ahuja, S. (Ed.), *Comprehensive Water Quality and Purification*. Elsevier, Waltham, pp. 87–105.
- Lušić, D.V., Lušić, D., Pešut, D., Mićović, V., Glad, M., Bilajac, L., Peršić, V., 2013.

- Evaluation of equivalence between different methods for enumeration of fecal indicator bacteria before and after adoption of the new Bathing Water Directive and risk assessment of pollution. *Marine Pollution Bulletin* 73, 252–257.
- Massoud, M.A., El-Fadel, M., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., 2006. Factors influencing development of management strategies for the Abou Ali River in Lebanon. I: Spatial variation and land use. *Sci. Total Environ.* 362, 15–30.
- Matilainen, A., Gjessing, E.T., Lahtinen, T., Hed, L., Bhatnagar, A., Sillanpää, M., 2011. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* 83, 1431–1442.
- May, C.W., Horner, R.R., Karr, J.R., Mar, B.W., Welch, E.B., 1997. The cumulative effects of urbanization on small streams in the Puget Sound Lowland Ecoregion. University of Washington, Seattle.
- Mays, L.W., 2010. *Water Resources Engineering*. John Wiley & Sons.
- Mendiguchía, C., Moreno, C., García-Vargas, M., 2007. Evaluation of natural and anthropogenic influences on the Guadalquivir River (Spain) by dissolved heavy metals and nutrients. *Chemosphere*. 69, 1509–1517.
- Meng, F., Huang, G., Yang, X., Li, Z., Li, J., Cao, J., Wang, Z., Sun, L., 2013. Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers. *Water research* 47, 5027–5039.
- Minomo, K., Ohtsuka, N., Hosono, S., Nojiri, K., Kawamura, K., 2011. Seasonal change of PCDDs/PCDFs/DL-PCBs in the water of Ayase River, Japan: Pollution sources and their contributions to TEQ. *Chemosphere*. 85, 188–194.
- Montarges-Pelletier, E., Jeanneau, L., Faure, P., Bihannic, I., Barres, O., Lartiges, B.S., 2007. The junction of Fensch and Moselle rivers, France; mineralogy and composition of river materials. *Environ. Geol.* 53, 85–102.
- Motelay-Massei, A., Ollivon, D., Garban, B., Tiphagne-Larcher, K., Zimmerlin, I., Chevreuil, M., 2007. PAHs in the bulk atmospheric deposition of the Seine river basin: Source identification and apportionment by ratios, multivariate statistical techniques and scanning electron microscopy. *Chemosphere* 67, 312–321.

- Mouri, G., Takizawa, S., Oki, T., 2011. Spatial and temporal variation in nutrient parameters in stream water in a rural-urban catchment, Shikoku, Japan: Effects of land cover and human impact. *Journal of Environmental Management* 92, 1837–1848.
- Nicolau, R., Galera-Cunha, A., Lucas, Y., 2006. Transfer of nutrients and labile metals from the continent to the sea by a small Mediterranean river. *Chemosphere*. 63, 469–476.
- Nkhili, E., Boguta, P., Bejger, R., Guyot, G., Sokołowska, Z., Richard, C., 2014. Photosensitizing properties of water-extractable organic matter from soils. *Chemosphere* 95, 317–323.
- Nocker, A., Burr, M., Camper, A., 2014. Chapter One - Pathogens in Water and Biofilms, in: Percival, S.L., Yates, M.V., Williams, D.W., Chalmers, R.M., Gray, N.F. (Eds.), *Microbiology of Waterborne Diseases (Second Edition)*. Academic Press, London, pp. 3–32.
- Olías, M., Cerón, J.C., Moral, F., Ruiz, F., 2006. Water quality of the Guadiamar River after the Aznalcóllar spill (SW Spain). *Chemosphere*. 62, 213–225.
- Patra, D., Mishra, A.K., 2002. Recent developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis. *Trends Anal. Chem.*, 21, 787-798.
- Peters, N.E., Meybeck, M., 2000. Water Quality Degradation Effects on Freshwater Availability: Impacts of Human Activities. *Water International* 25, 185–193.
- Pharr, D.Y., McKenzie, J.K., Hickman, A.B., 1992. Fingerprinting petroleum contamination using synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Ground Water* 30, 484–489.
- Pionke, H.B., Gburek, W.J., Schnabel, R.R., Sharpley, A.N., Elwinger, G.F., 1999. Seasonal flow, nutrient concentrations and loading patterns in stream flow draining an agricultural hill-land watershed. *J. Hydrol.* 220, 62–73.
- Poiger, T., Field, J.A., Field, T.M., Siegrist, H., Giger, W., 1998. Behavior of fluorescent whitening agents during sewage treatment. *Water Res.* 32, 1939–1947.
- Pons, M.-N., Bonté, S.L., Potier, O., 2004. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterisation. *Journal of biotechnology* 113, 211–230.
- Pons, M.N., Potier, O., Pontvianne, S., Laurent, N., France, X., Battaglia, P., 2011.

- Spectrophotometric characterization of human impacted surface waters in the Moselle watershed. *Water Sci. Technol.* 64, 602–609.
- Proctor, C.W., Roesler, C.S., 2010. New insights on obtaining phytoplankton concentration and composition from in situ multispectral Chlorophyll fluorescence. *Limnology and Oceanography: Methods* 8, 695–708.
- Proia, L., Lupini, G., Osorio, V., Pérez, S., Barceló, D., Schwartz, T., Amalfitano, S., Fazi, S., Romani, A.M., Sabater, S., 2013. Response of biofilm bacterial communities to antibiotic pollutants in a Mediterranean river. *Chemosphere*. 92, 1126–1135.
- Reynolds, D.M., 2003. Rapid and direct determination of tryptophan in water using synchronous fluorescence spectroscopy. *Water Research* 37, 3055–3060.
- Risk Assessment on Ingredients of European Household Cleaning Products, http://www.heraproject.com/files/23-F-04-HERA-FWA1%28Version%203_1%20%29.pdf, accessed in Aug. 2013.
- Salvia, M., Iffly, J.F., Vander Borght, P., Sary M., Hoffmann, L. (1999) Application of the ‘snapshot’ methodology to a basin-wide analysis of phosphorus and nitrogen at stable low flow. *Hydrobiologia* 410: 97–102.
- Sargent, D., Castonguay, W., 1998. *An Optical Brightener Handbook*.
- Schimel, D.S., House, J.I., Hibbard, K.A., Bousquet, P., Ciais, P., Peylin, P., Braswell, B.H., Apps, M.J., Baker, D., Bondeau, A., Canadell, J., Churkina, G., Cramer, W., Denning, A.S., Field, C.B., Friedlingstein, P., Goodale, C., Heimann, M., Houghton, R.A., Melillo, J.M., Moore, B., Murdiyarso, D., Noble, I., Pacala, S.W., Prentice, I.C., Raupach, M.R., Rayner, P.J., Scholes, R.J., Steffen, W.L., Wirth, C., 2001. Recent patterns and mechanisms of carbon exchange by terrestrial ecosystems. *Nature*. 414, 169–172.
- Schittkowski, K., 1986. NLPQL: A FORTRAN subroutine solving constrained nonlinear programming problems. *Annals of operations research* 5, 485–500.
- Scott, T.M., Rose, J.B., Jenkins, T.M., Farrah, S.R., Lukasik, J., 2002. Microbial source tracking: current methodology and future directions. *Appl. Environ. Microb.* 68, 5796–5803.

- Selli, E., Zaccaria, C., Sena, F., Tomasi, G., Bidoglio, G., 2004. Application of multi-way models to the time-resolved fluorescence of polycyclic aromatic hydrocarbons mixtures in water. *Water Res.* 38, 2268–2275.
- Servais, P., Garcia-Armisen, T., George, I., Billen, G., 2007. Fecal bacteria in the rivers of the Seine drainage network (France): Sources, fate and modelling. *Science of The Total Environment* 375, 152–167.
- Shu, W.C., Ding, W.H., 2005. Determination of fluorescent whitening agents in laundry detergents and surface waters by solid-phase extraction and ion-pair high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A* 1088, 218–223.
- Sierra, M.M.D., Giovanela, M., Parlanti, E., Soriano-Sierra, E.J., 2005. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere*, 58, 715–733.
- Sigleo, A.C., Frick, W.E., 2003. Seasonal variations in river flow and nutrient concentrations in a northwestern USA watershed, In: First Interagency Conference on Research in the Watersheds. US Department of Agriculture. pp. 370–376.
- Skraber, S., Gantzer, C., Maul, A., Schwartzbrod, L., 2002. Fates of bacteriophages and bacterial indicators in the Moselle river (France). *Water Res.* 36, 3629–3637.
- Spencer R.G.M., Baker A., Ahad J.M.E., Cowie G.L., Ganeshram R., Upstill-Goddard R.C., Uher G. 2007. Discriminatory classification of natural and anthropogenic waters in two U.K. estuaries. *Science of the Total Environment* 373, 305–323
- St Laurent, J., Mazumder, A., 2014. Influence of seasonal and inter-annual hydro-meteorological variability on surface water fecal coliform concentration under varying land-use composition. *Water Research* 48, 170–178.
- Staff, W.H.O., 1997. Guidelines for Drinking-Water Quality: Surveillance and Control of Community Supplies. World Health Organization.
- Steiniger, S., Hunter, A.J.S., 2013. The 2012 free and open source GIS software map – A guide to facilitate research, development, and adoption. *Comp. Environ. Urban.* 39, 136–150.
- Stoll, J.M.A., Giger, W., 1997. Determination of detergent-derived fluorescent whitening agent isomers in lake sediments and surface waters by liquid chromatography. *Anal. Chem.*

69, 2594–2599.

- Straub, T.M., Dockendorff, B.P., Quiñonez-Díaz, M.D., Valdez, C.O., Shutthanandan, J.I., Tarasevich, B.J., Grate, J.W., Bruckner-Lea, C.J., 2005. Automated methods for multiplexed pathogen detection. *Journal of Microbiological Methods* 62, 303–316.
- Sun, F., Chen, M., Chen, J., 2011. Integrated Management of Source Water Quantity and Quality for Human Health in a Changing World, in: Nriagu, J.O. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Health*. Elsevier, Burlington, pp. 254–265.
- Tairova Z.M., Giessing M.B., Hansen R., Andersen O. (2009) 1-Hydroxypyrene as a biomarker of PAH exposure in the marine polychaete *Nereis diversicolor*. *Marine Environmental Research* 67, 38-46.
- Takahashi, M.N., Kawamura, K. 2007. Simple measurement of 4,4'-bis(2-sulfostyryl)-biphenyl in river water by fluorescence analysis and its application as an indicator of domestic wastewater contamination. *Water Air Soil Poll.* 180, 39–49.
- Tao, S., 1998. Spatial and temporal variation in DOC in the Yichun River, China¹. *Water Res.* 32, 2205–2210.
- Tchamako, E.K., Fotsing, R.V.T., Tchouankoue, J.P., Ngoupayou, J.R.N., Ngatcha, B.N., Hinman, N.W., 2013. Influences of Lithology on Water Quality: A Study of the Ngam and Mou Watersheds in West Cameroon (Central Africa). *Procedia Earth and Planetary Science* 7, 405–408.
- Thevenon, F., Alencastro, L.F. de, Loizeau, J.-L., Adatte, T., Grandjean, D., Wildi, W., Poté, J., 2013. A high-resolution historical sediment record of nutrients, trace elements and organochlorines (DDT and PCB) deposition in a drinking water reservoir (Lake Brêt, Switzerland) points at local and regional pollutant sources. *Chemosphere.* 90, 2444–2452.
- Valencia, S., Marin, J.M., Restrepo, G., Frimmel, F.H., 2013, Application of excitation-emission fluorescence matrices and UV/Vis absorption to monitoring the photocatalytic degradation of commercial humic acid. *Sci. Total. Environ.* 442, 207-214.
- Vitali, M., Ensabella, F., Stella, D., Guidotti, M., 2004. Nonylphenols in freshwaters of the hydrologic system of an Italian district: association with human activities and

- evaluation of human exposure. *Chemosphere* 57, 1637–1647.
- Volk, C.J. 2001. Biodegradable organic matter measurement and bacterial regrowth in potable water. *Method Enzymol.* 337, 144-170.
- Wang, M., Yin, P., Yan, R., Zhao, L., Ou, Y., n.d. Study on pigment analysis methods of *phaeocystis globosa*.
- Wang, W., Huang, M., Kang, Y., Wang, H., Leung, A.O.W., Cheung, K.C., Wong, M.H., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban surface dust of Guangzhou, China: Status, sources and human health risk assessment. *Science of The Total Environment* 409, 4519–4527.
- Wang, X.-T., Miao, Y., Zhang, Y., Li, Y.-C., Wu, M.-H., Yu, G., 2013. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk. *Science of The Total Environment* 447, 80–89.
- Wang, X., LU, Y., HAN, J., HE, G., WANG, T., 2007. Identification of anthropogenic influences on water quality of rivers in Taihu watershed. *Journal of Environmental Sciences* 19, 475–481.
- Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.S., Fujii, R., Mopper, K., 2003. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology* 37, 4702–4708.
- Worrall, F., Burt, T., Adamson, J., 2004. Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments? *Sci. Total Environ.* 326, 95–112.
- Wu, M.-L., Wang, Y.-S., Sun, C.-C., Wang, H., Dong, J.-D., Han, S.-H., 2009. Identification of anthropogenic effects and seasonality on water quality in Daya Bay, South China Sea. *Journal of Environmental Management* 90, 3082–3090.
- Yang X.P., Shi B.F., Zhang Y.H., Tang J., Cai D.C. 2008. Identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil by constant energy synchronous fluorescence detection. *Spectrochimica Acta Part A* 69, 400–406.