

Caractérisation *in situ* et à fréquence de la matière organique dissoute et de sa biodégradabilité dans les milieux aquatiques via la fluorescence

Nadège MUSABIMANA

Direction de thèse : Gilles VARRAULT, Angélique GOFFIN



laboratoire eau environnement systèmes urbains



L'impact de la MOD dans les milieux aquatiques

- La matière organique dissoute (MOD) est impliquée dans de nombreux processus biogéochimiques dans les milieux aquatiques :

- Flux de gaz à effet de serre (Battin *et al.*, 2008 ; Stanley *et al.*, 2016)

- Cycle des nutriments (Bormann and Likens, 1967)

→ prolifération algale



- Désoxygénation des milieux (Harremoës, 1982)

→ mortalité piscicole



- Dans ces processus l'acteur principal est la MOD rapidement biodégradable (RB)

En zone urbaine : sa quantité varie suivant les conditions hydrologiques (crues, étiages, orages) et les apports anthropiques (rejets de STEU par temps sec et temps de pluie)

- Intérêt d'un suivi *in situ* et à haute fréquence

L'impact de la MOD dans les milieux aquatiques

- Dans les stations de traitement des eaux usées (STEU) :
 - Efficacité du traitement influencée par la quantité et la qualité de la MOD en entrée de STEU
 - Les indicateurs utilisés pour caractériser la MOD :
 - DBO₅ : 5 jours
 - DCO : 2 h
 - Long au vue du temps de résidence des eaux usées en STEU
- Nécessité d'un suivi *in situ* et à haute fréquence



Bassin de nitrification de la STEU Seine-Amont du SIAAP, localisée à Valenton.
Source : siaap.fr

Objectifs de la thèse

- Volet 1 : Biodégradabilité de la matière organique dissoute
 - **Caractérisation de la biodégradabilité du COD** dans les rejets de STEU, les RUTP et la Seine et la Marne à l'entrée de l'agglomération parisienne
 - **Recherche de traceurs issus de la spectrofluorescence pour déterminer les [COD]** rapidement et lentement biodégradables
 - **Amélioration des modèles biogéochimiques** ($[O_2]$ dissous, flux de gaz à effets de serre, flux de nutriments)
 - **Meilleure compréhension des processus biogéochimiques** dans lesquelles la MOD est impliquée

Objectifs de la thèse

- **Volet 1 : Biodégradabilité de la matière organique dissoute**
 - **Caractérisation de la biodégradabilité du COD** dans les rejets de STEU, les RUTP et la Seine et la Marne à l'entrée de l'agglomération parisienne
 - **Recherche de traceurs issus de la spectrofluorescence pour déterminer les [COD]** rapidement et lentement biodégradables
 - **Amélioration des modèles biogéochimiques** ($[O_2]$ dissous, flux de gaz à effets de serre, flux de nutriments)
 - **Meilleure compréhension des processus biogéochimiques** dans lesquelles la MOD est impliquée
- **Volet 2 : Déploiement de capteurs de fluorescence, FLUOCOPEE, en Seine et en STEU**
 - En STEU : **Gestion en temps réel des procédés de traitement**
 - **Amélioration de l'efficacité des traitements**
 - **Diminution des coûts énergétiques et de réactifs**
 - En Seine :
 - En lien avec le volet 1 : **Détermination des concentrations de COD rapidement et lentement biodégradables**
 - **Caractérisation de la variabilité spatio-temporelle de la MOD**
 - **Amélioration des connaissances sur la MOD** en période transitoire
- **Volet 3 : Retombées opérationnelles**
 - Caractérisation de la baignabilité à l'aide de la fluorescence : Faisabilité → Mise en place de **station d'alerte précoce baignade**

Principe de la spectrofluorescence

- Techniques de caractérisation moléculaire mais de **faible cadence analytique** :

- HPLC-MS-MS
- FT-ICR-MS



- Techniques d'analyse globale mais de **grande cadence analytique** :

- Absorption UV-visible
- Spectrofluorescence

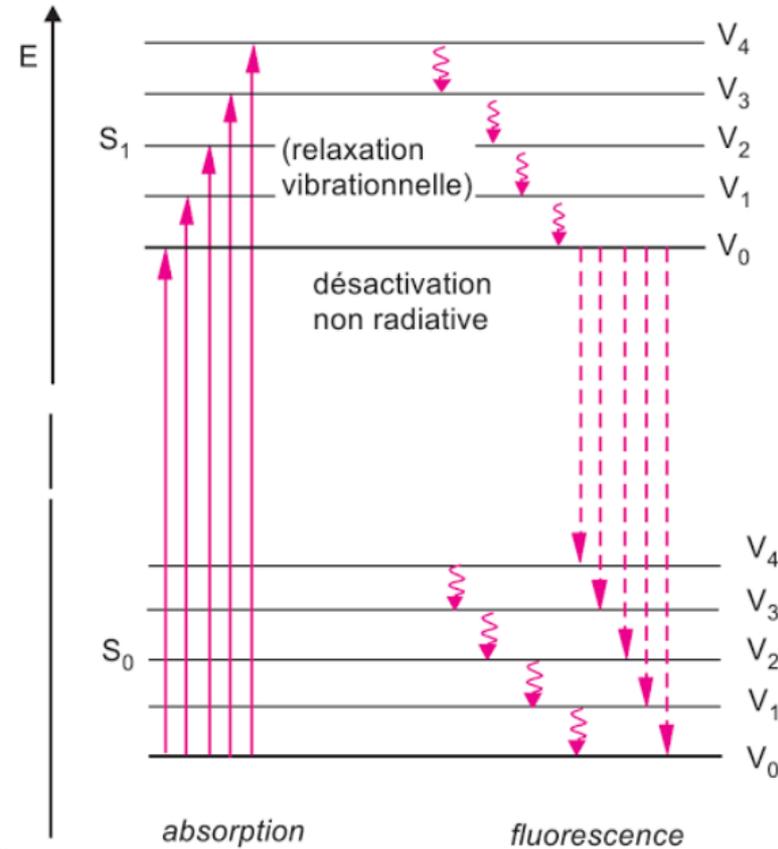
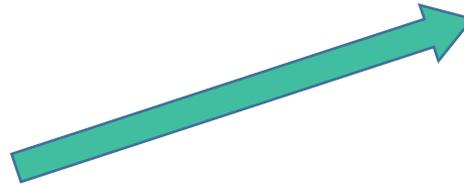
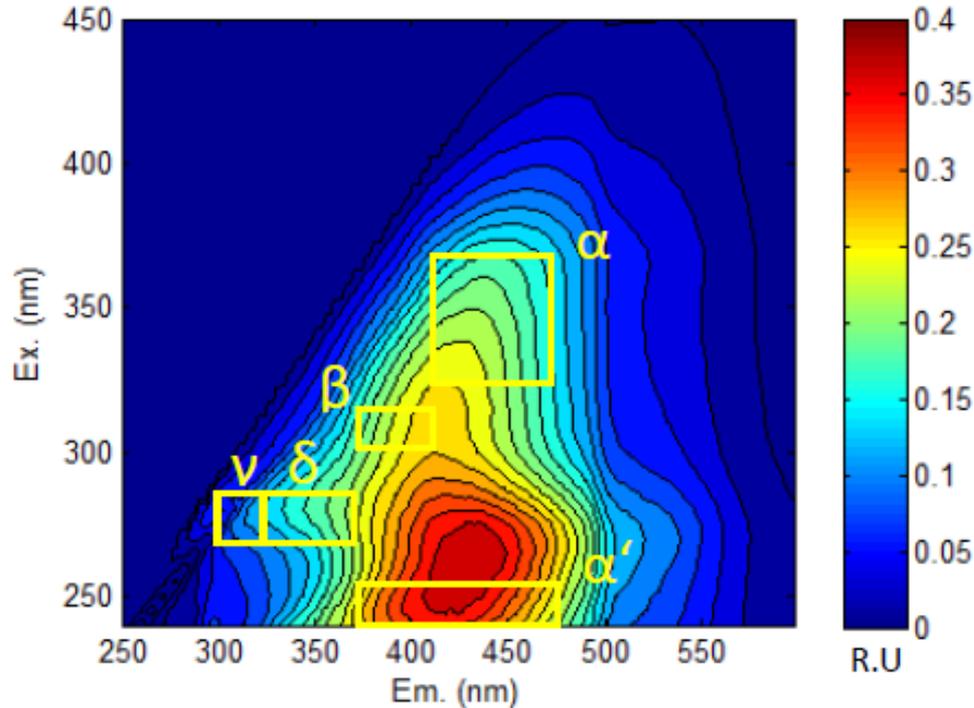


Diagramme de Jablonsky
Source : Rouessac *et al.*, 2004

Etude de la MOD via la spectrofluorescence



- **Fluorophore** = groupement fluorescent
- Les molécules possédant les mêmes fluorophores fluorescent dans la même zone du spectre
- **Zones d'intérêt :**
 - α et α' : fluorophores type substances humiques
 - β : fluorophore type MO récente et MO issue d'activité biologique
 - γ et δ : fluorophores type protéinique

Localisation des fluorophores de la MOD sur un spectre de fluorescence 3D d'eau de Seine (Choisy).
Source : Goffin (2017)

- Distingue différentes familles de MO (protéiniques vs humiques) (Parlanti *et al.*, 2000)
- Mesure rapide (~1 minute)

Volet 1 : Biodégradation de la matière organique dissoute

Expériences d'incubations des échantillons

Servais *et al.* 1989

Ensemencement :
échantillon filtré à
2µm

Echantillon brut

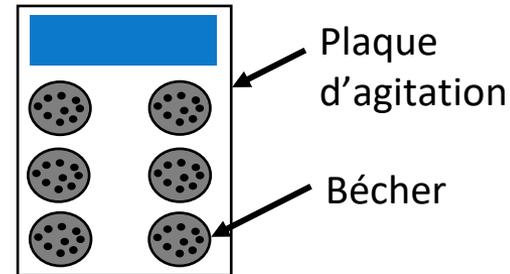
Filtré 0,2 µm
puis ensemencé

Rappel sur les échantillons :

- Rejets de STEU
- RUTP
- Marne et Seine à l'amont de l'agglomération parisienne
- Oise avant la confluence avec la Seine

20°C
Obscurité
O₂ : Agitation
45 jours

Papier aluminium percé
Agitateur magnétique
Bécher :
500 mL d'échantillon
+ 2,5 mL d'inoculum



15 points
de
cinétique
sur 45 jours

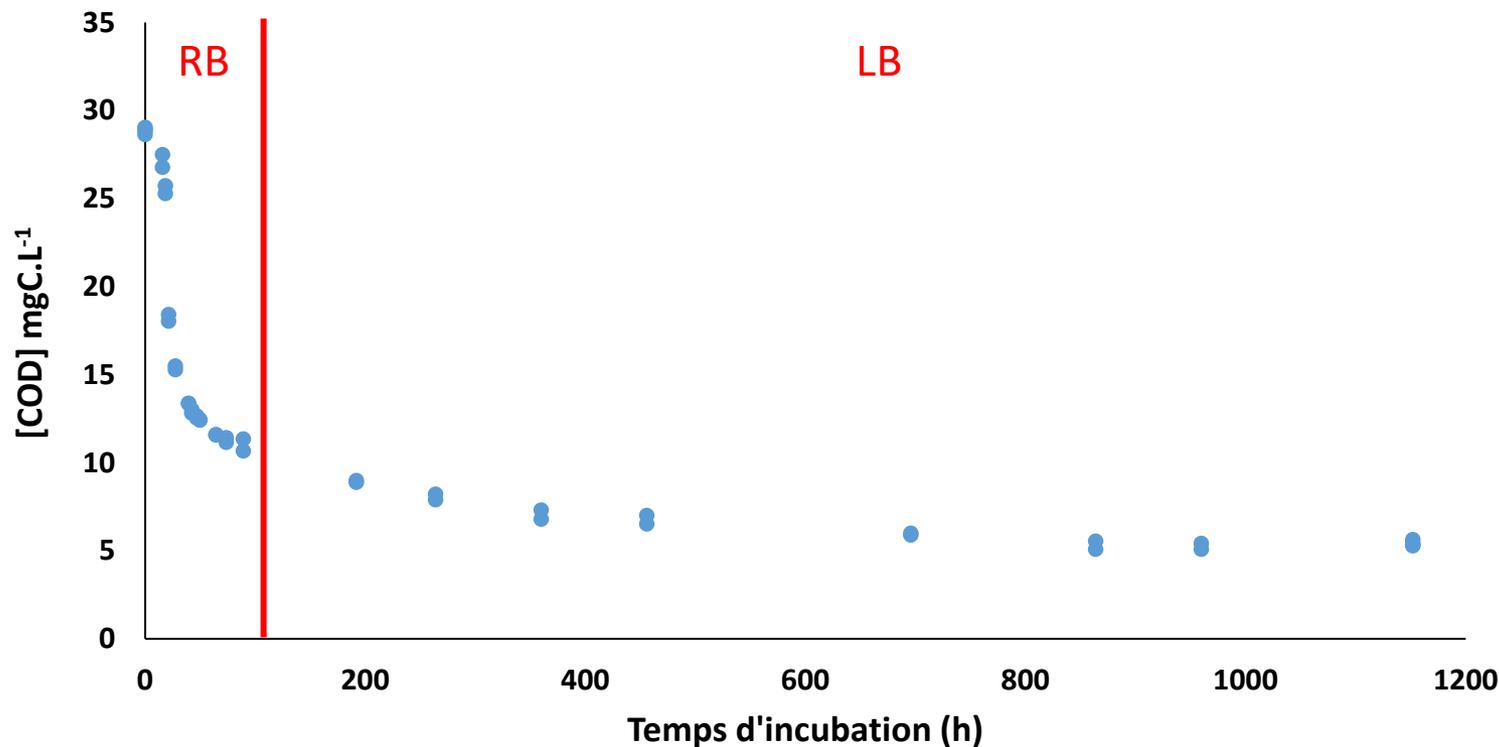
Concentration en COD

Spectre de fluorescence

Cinétique de la concentration en COD

Entrée de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

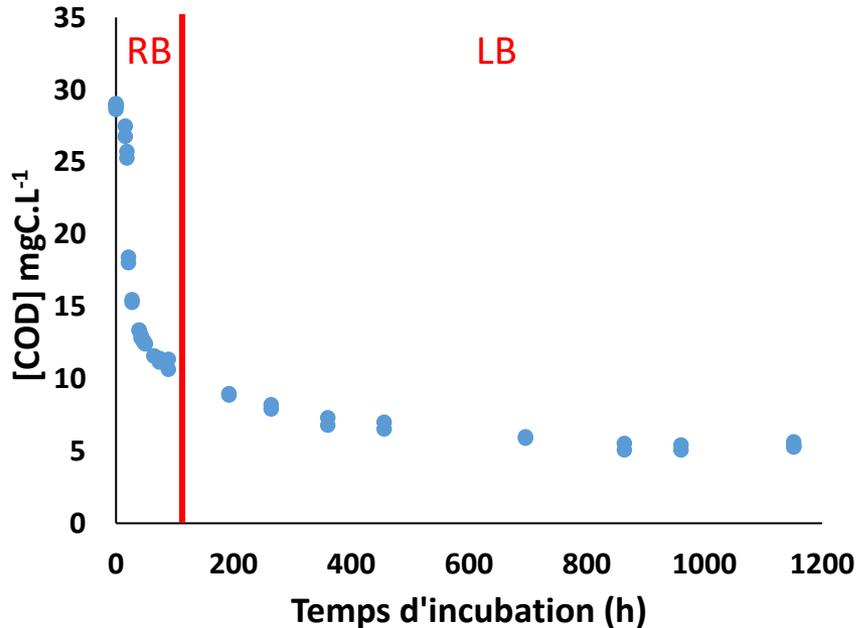


- Diminution **rapide** de la [COD] jusqu'à 90 h
- Puis diminution **lente** de la [COD] après 90 h

Modélisation de la concentration en COD

Entrée de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation



Modèle de décroissance à deux phases :

$$Y = \text{COD}_{\text{RB}} * \exp(-K_1 * \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{LB}} * \exp(-K_2 * \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{R}}$$

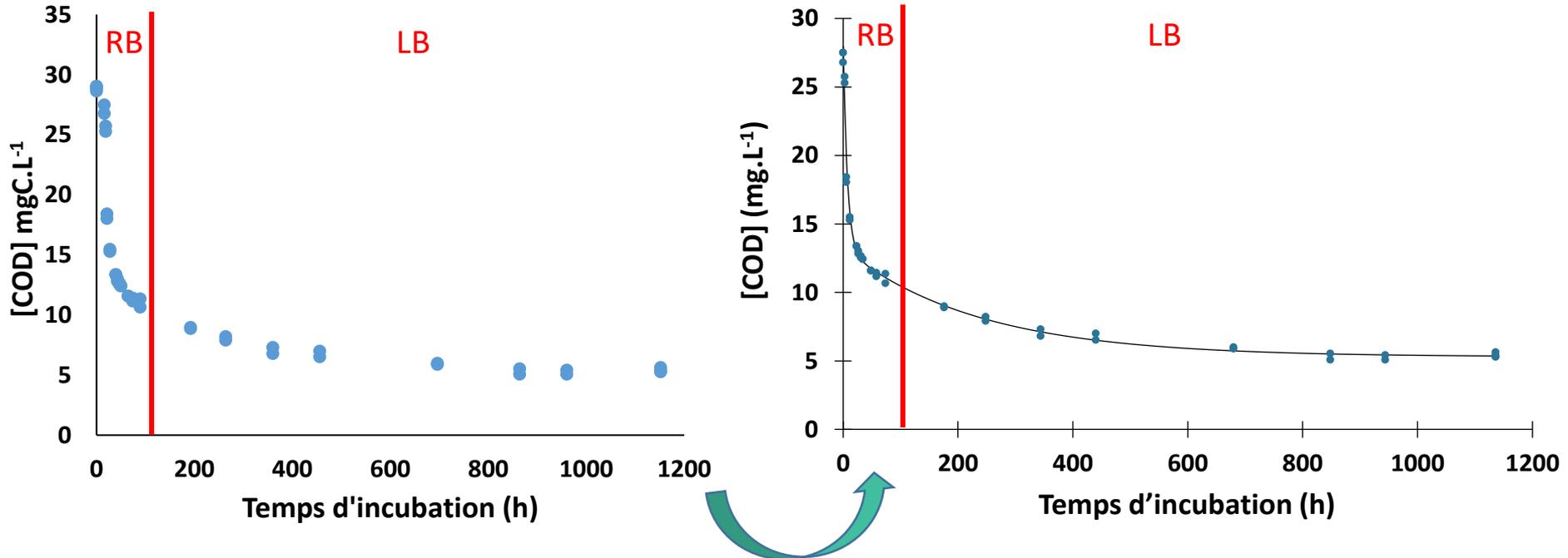
Avec $K_1 > K_2$

RB = Rapidement Biodégradable, LB = Lentement Biodégradable et R = Réfractaire

Modélisation de la concentration en COD

Entrée de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation



Modèle de décroissance à deux phases :

$$Y = \text{COD}_{\text{RB}} * \exp(-K_1 * \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{LB}} * \exp(-K_2 * \text{Temps (h)}) + \text{COD}_{\text{R}}$$

Avec $K_1 > K_2$

RB = Rapidement Biodégradable, LB = Lentement Biodégradable et R = Réfractaire

Constantes de cinétiques et stocks des différentes fractions de MOD

Entrée de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

	Fraction par rapport au COD total (%)	Concentration initiale (mgC.L ⁻¹)	Constante de vitesse de biodégradation K (h ⁻¹)	Constante de temps 1/K (h)
COD rapidement biodégradable	55,5	16,5	0,137	7,3
COD lentement biodégradable	26,7	7,91	0,00425	234,9
COD réfractaire	17,8	5,29	/	/

— 50 % de [COD] initiale dégradée en 7 h : filtrer rapidement l'échantillon

Constantes de cinétiques et stocks des différentes fractions de MOD

Entrée de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

	Fraction par rapport au COD total (%)	Concentration initiale (mgC.L ⁻¹)	Constante de vitesse de biodégradation K (h ⁻¹)	Constante de temps 1/K (h)
COD rapidement biodégradable	55,5	16,5	0,137	7,3
COD lentement biodégradable	26,7	7,91	0,00425	234,9
COD réfractaire	17,8	5,29	/	/

- 50 % de [COD] initiale dégradée en 7 h : filtrer rapidement l'échantillon
- Cinétiques très différentes entre rapidement et lentement biodégradable

Constantes de cinétiques et stocks des différentes fractions de MOD

Entrée de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

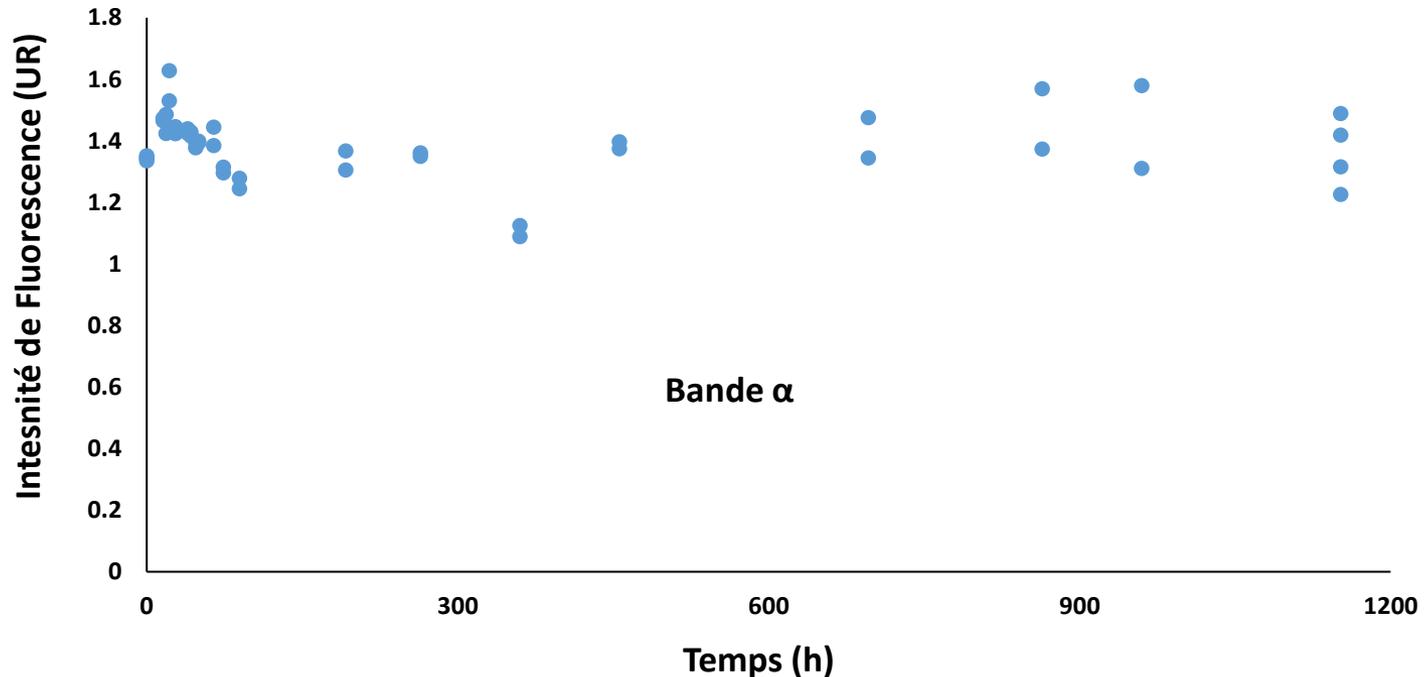
	Fraction par rapport au COD total (%)	Concentration initiale (mgC.L ⁻¹)	Constante de vitesse de biodégradation K (h ⁻¹)	Constante de temps 1/K (h)
COD rapidement biodégradable	55,5	16,5	0,137	7,3
COD lentement biodégradable	26,7	7,91	0,00425	234,9
COD réfractaire	17,8	5,29	/	/

- 50 % de [COD] initiale dégradée en 7 h : filtrer rapidement l'échantillon
- Cinétiques très différentes entre rapidement et lentement biodégradable
- **60 % COD rapidement biodégradable**
- **25 % COD lentement biodégradable**
- **15 % COD récalcitrant**

Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation

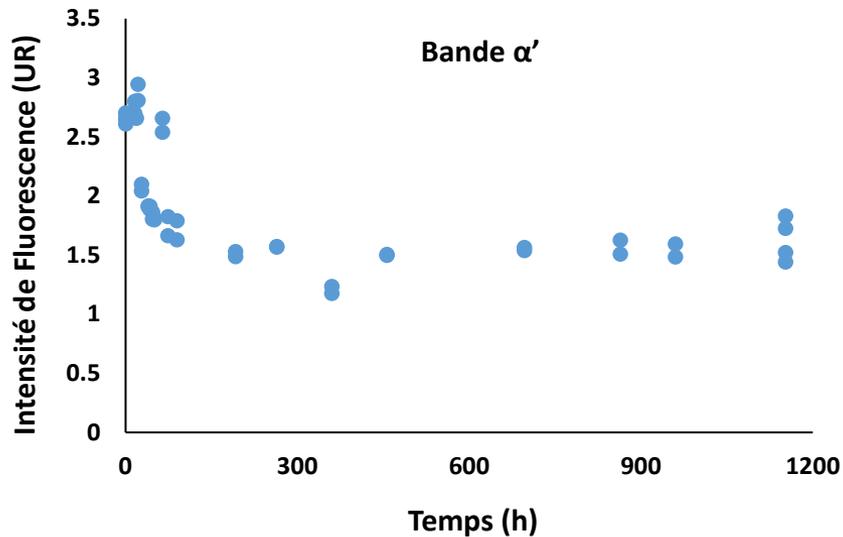


- Pas d'évolution significative de la bande α pendant l'incubation
- A priori la bande α est un bon traceur de [COD] récalcitrante

Cinétique du signal de fluorescence

Entrée de STEU – Seine Centre

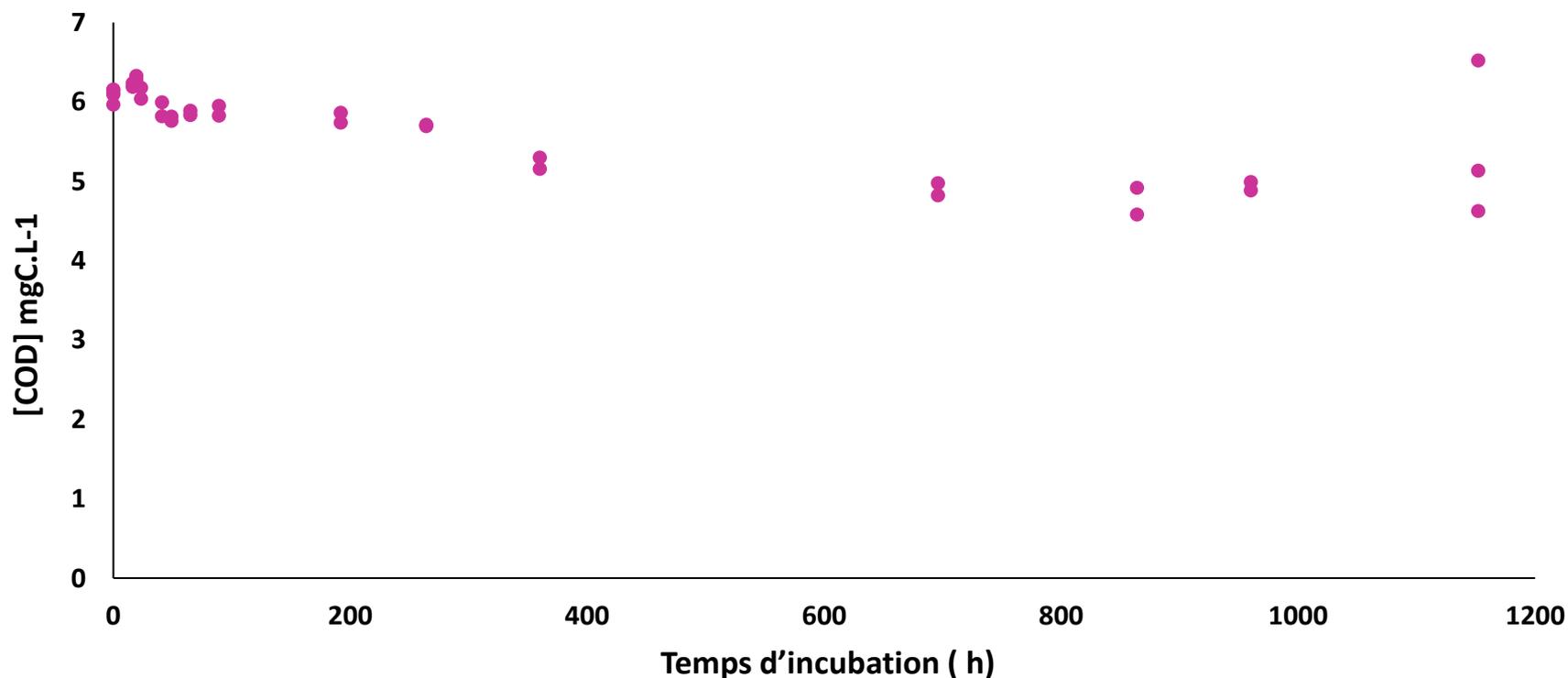
Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation



Cinétique de la concentration en COD

Rejet de STEU – Seine Centre

Evolution de la concentration en COD pendant l'incubation

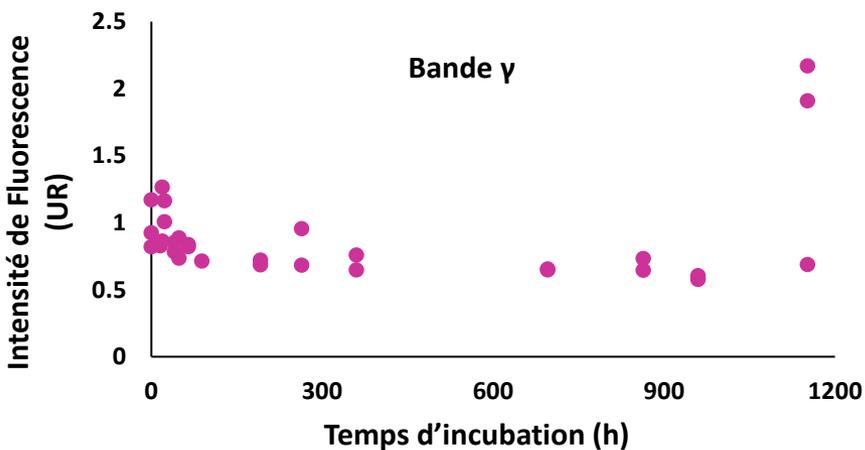
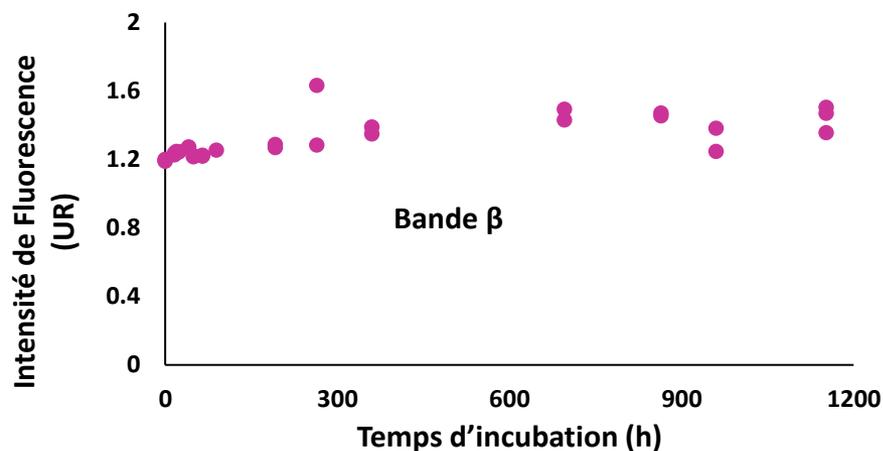
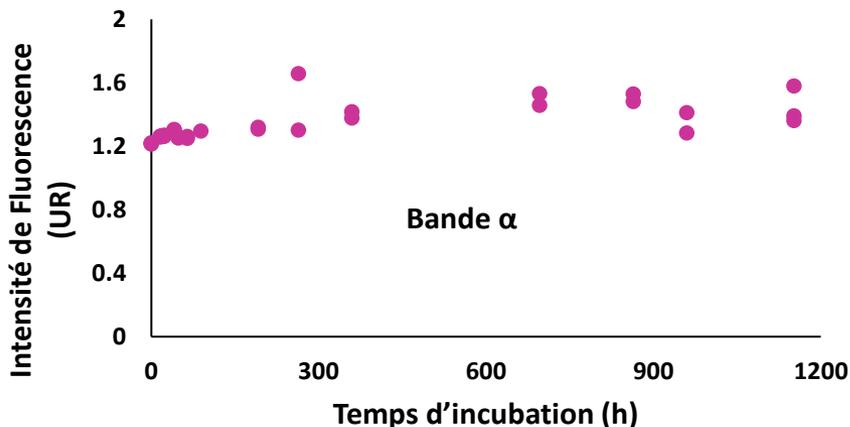


- Pas de [COD] rapidement biodégradable mis en évidence
- 1 mg/L de [COD] lentement biodégradable : 16 % de la [COD] totale
- 84 % de [COD] récalcitrante

Cinétique du signal de fluorescence

Rejet de STEU – Seine Centre

Evolution du signal de fluorescence pendant l'incubation



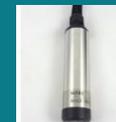
— 20 % d'augmentation des bandes α , α' et β

— 30 % de diminution de la bande γ

— 10 % de diminution de la bande δ

→ Les bandes γ et δ peuvent aussi être indicateurs de [COD] lentement biodégradable

Volet 2 : Déploiement de FLUOCOPEE en Seine et en STEU



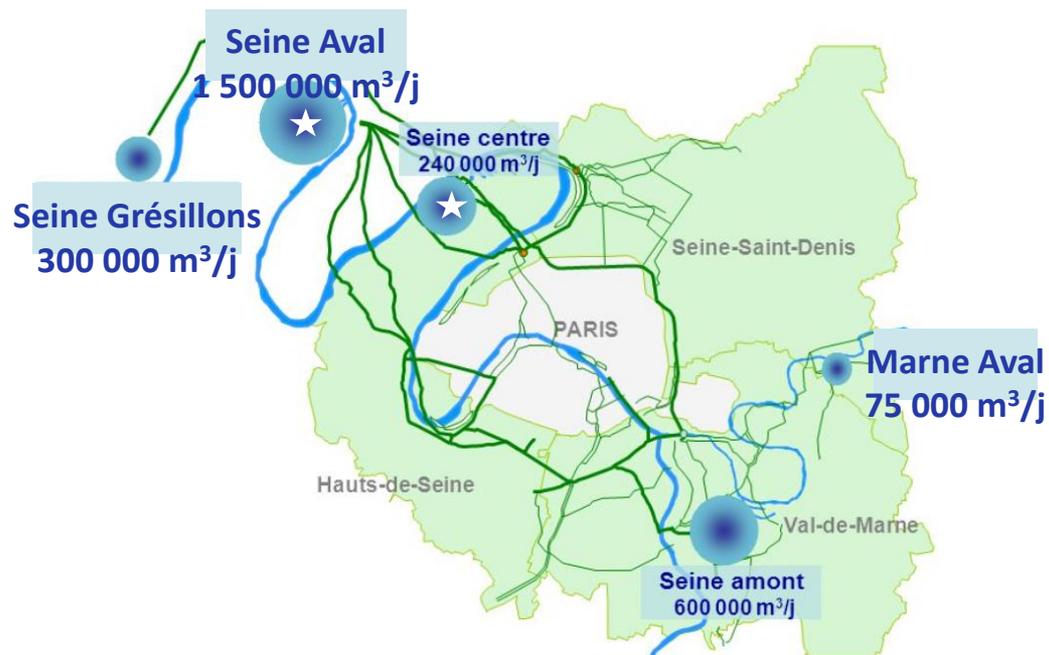
Volet 2 : Déploiement de FLUOCOPEE en Seine et en STEU

Déploiement en STEU :

- 1 mois à Seine Centre (1 mesure toutes les 30 minutes)
- Depuis janvier 2022 à Seine Aval (1 mesure toutes les 15 minutes)

Analyses des paramètres globaux :

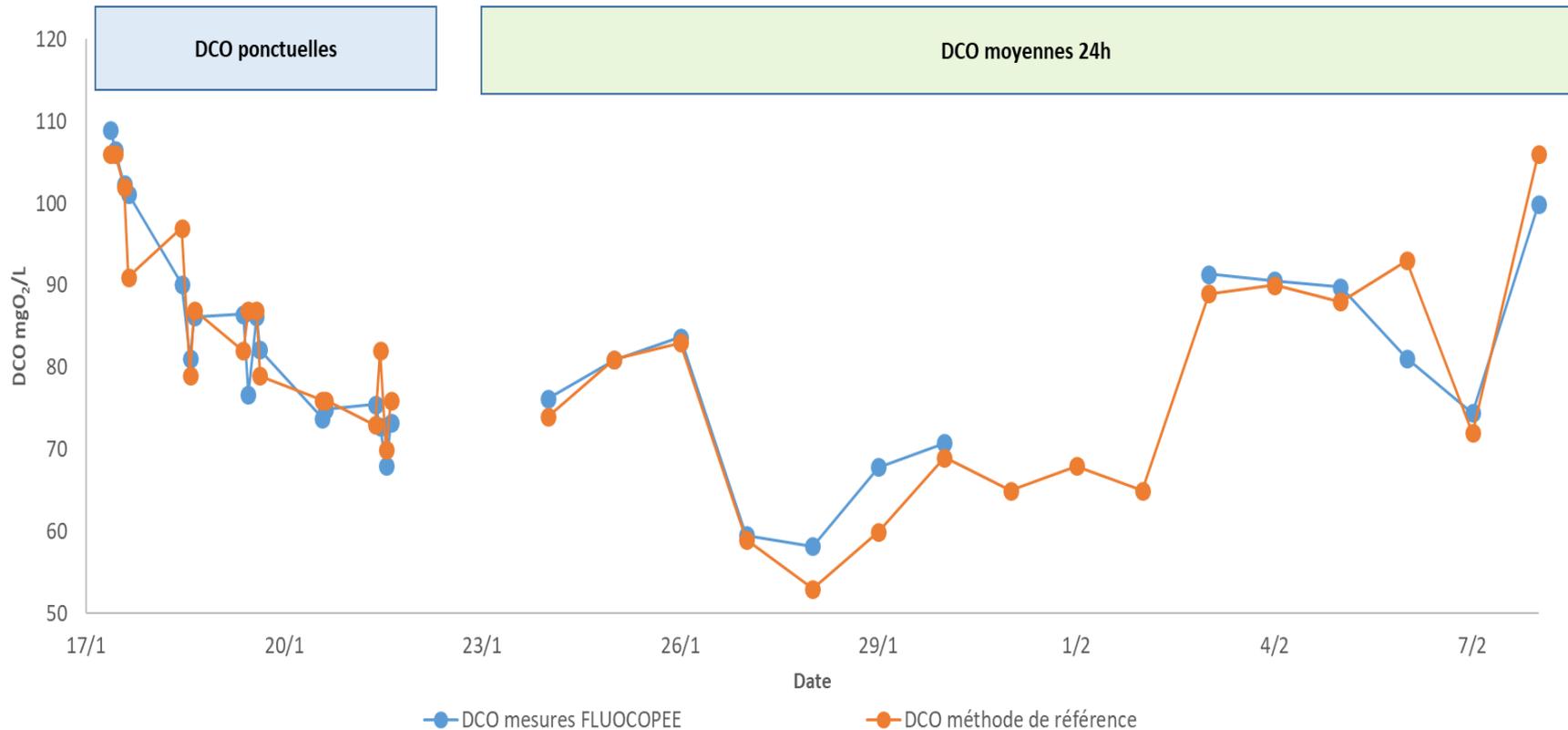
- Seine Centre : 24 analyses normées des DBO_5 totale et soluble, DCO totale et soluble, ammonium
- Seine Aval : ~40 analyses normées des DBO_5 totale et soluble, DCO totale et soluble



La région parisienne et ses STEU. Les étoiles représentent les lieux de campagnes. **Source :** siaap.fr



Volet 2 : Déploiement de FLUOCOPEE en Seine et en STEU



Résultats similaires pour la DBO₅

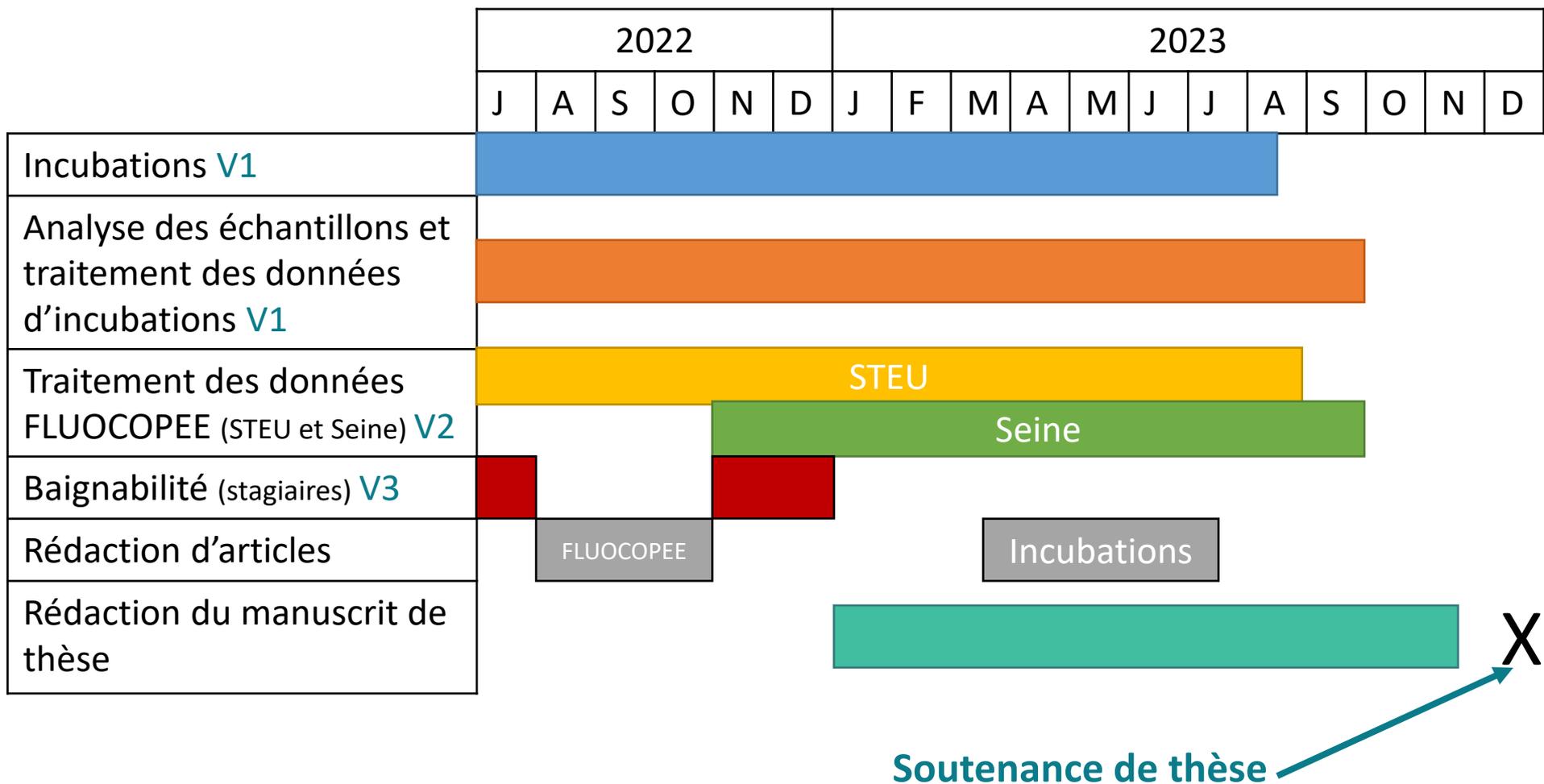
Conclusions et perspectives

- Le volet 1 :
 - Permet la détermination des [COD] rapidement et lentement biodégradables, et récalcitrant
 - Permettra la détermination des indicateurs de fluorescence traceurs des concentrations en COD rapidement et lentement biodégradables, et récalcitrant
 - Rejets de STEU, RUTP, Marne et Seine à l'amont de l'agglomération parisienne, Oise avant la confluence avec la Seine
- Les bandes γ et δ semblent être de bons indicateurs de MOD rapidement biodégradable
- La bande α semble être un bon traceur de MOD récalcitrante
- Ces résultats sont encore préliminaires
 - 11 incubations menées cependant les résultats ne sont pas tous traités
 - 40 incubations encore à mener

Conclusions et perspectives

- **Mesure *in situ* et à haute fréquence des indicateurs de fluorescence traceurs des différentes fractions de MOD via le capteur FLUOCOPEE**
 - Caractérisation de l'évolution de la biodégradabilité de la MOD en période de crues et d'orages
 - Période où il est difficile d'avoir un événement représenté dans son ensemble
- **FLUOCOPEE est déployé de manière pérenne à Seine Aval**
 - Les modèles de prédictions de DCO et DBO₅ seront améliorés suite aux nouvelles données reçues fin juin
 - Régulation de l'ajout de méthanol pour la dénitrification à partir 2023
- **FLUOCOPEE sera déployée en Seine à partir de fin juillet**
 - Caractérisation des quantités, qualités et transfert de MOD notamment en période de crues et d'orage

Planning jusqu'à la fin de thèse



The background of the slide is a photograph of a city skyline across a body of water. In the foreground, there are several clumps of tall reeds growing out of the water. The water is a deep blue-green color. The city buildings in the background are also in shades of blue and green, matching the overall color scheme of the slide. The sky is a clear, light blue.

leesu

laboratoire eau environnement systemes urbains

Merci pour votre attention !

Références

- Battin, T.J., Kaplan, L.A., Findlay, S., Hopkinson, C.S., Marti, E., Packman, A.I., Newbold, J.D., and Sabater, F. (2008). Biophysical controls on organic carbon fluxes in fluvial networks. *Nat. Geosci.* 1, 95–100.
- Bormann, F.H., and Likens, G.E. (1967). *Nutrient Cycling.* 155, 6.
- Harremoës, P. (1982). Immediate and delayed oxygen depletion in rivers. *Water Res.* 16, 1093–1098.
- Stanley, E.H., Casson, N.J., Christel, S.T., Crawford, J.T., Loken, L.C., and Oliver, S.K. (2016). The ecology of methane in streams and rivers: patterns, controls, and global significance. *Ecol. Monogr.* 86, 146–171.



Volet 3 : Caractérisation de la baignabilité à l'aide de la fluorescence : Faisabilité





Volet 3 : Caractérisation de la baignabilité à l'aide de la fluorescence : Faisabilité

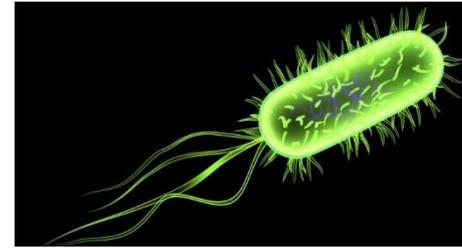
Mesure des bactéries indicatrices fécales :

- *E. Coli*
- Entérocoques

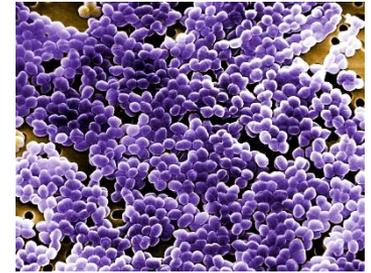
Mesure de fluorescence

Echantillons :

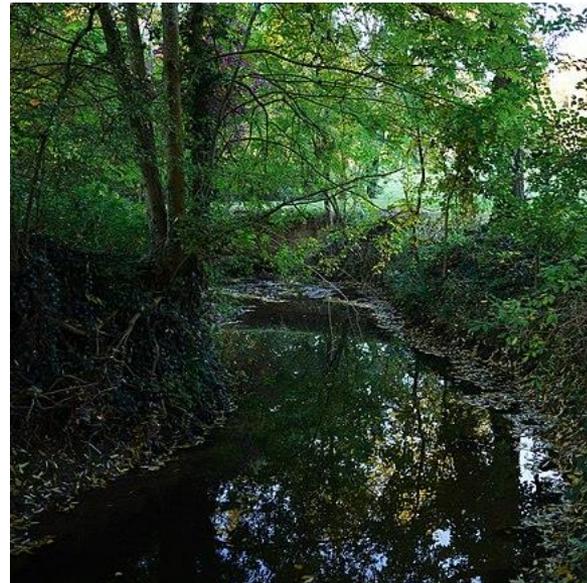
- Orge
- Morbras
- Yerres
- La Villette
- Marne
- Plage ?



E. Coli



Entérocoques



Morbras





Volet 3 : Caractérisation de la baignabilité à l'aide de la fluorescence : Faisabilité

$$\text{Log [E.coli]} = a_1 - b_1 * (\text{Fluo ProteineA/Fluo humiqueA}) + c_1 * (\text{Fluo ProteineB/Fluo humiqueB}) - d_1 * \text{HIX} - e_1 * \text{BIX}$$

