
Suivi en continu de la qualité d'un cours d'eau

Apports et difficultés des méthodes optiques

**Philippe Namour^{1,4}, Marie-Noëlle Pons², Stéphanie Wachs³,
Xavier France³**

1. Institut des Sciences Analytiques, UMR CNRS 5280, Université de Lyon
5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

2. Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR CNRS 7274,
Université de Lorraine, BP 20451, 54001 Nancy cedex, France
marie-noelle.pons@univ-lorraine.fr

3. GEMCEA, 149 rue Gabriel Péri, 54500 Vandoeuvre-les-Nancy, France

4. Irstea, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France
philippe.namour@irstea.fr

RÉSUMÉ. Des capteurs optiques, à savoir un spectrophotomètre UV-visible submersible, une sonde de fluorescence pour la matière organique dissoute et un fluorimètre avec une cuvette de circulation dédiée à la mesure de la fluorescence de matière organique dissoute de type tryptophane, ont été déployés pour la surveillance en temps réel d'un ruisseau péri urbain. L'encrassage était le principal problème pour le spectrophotomètre UV-visible et le fluorimètre de type tryptophane. Mais la variation de nitrates peut être suivie par spectroscopie UV-vis du maximum de la dérivée seconde du spectre dans la gamme UV.

ABSTRACT. Optical sensors, namely a submersible UV-visible spectrophotometer, a fluorescence probe for dissolved organic matter and a fluorimeter with a circulation cuvette dedicated to tryptophan-like fluorescence measurement have been deployed for the real-time monitoring of a periurban stream. Biofouling was a main issue for the UV-visible spectrophotometer and the tryptophan-like fluorimeter. However nitrates variation could be monitored by UV-vis spectroscopy based on the maximum of the second derivative of the spectrum in the UV-range.

MOTS-CLÉS : absorbance UV-visible, fluorescence, matière organique dissoute, nitrates.

KEYWORDS: dissolved organic matter, fluorescence, nitrates, UV-visible absorbance.

DOI:10.3166/I2M.15.1-2.65-77 © 2016 Lavoisier

1. Introduction

Depuis plusieurs années, les techniques optiques (néphélogéométrie, spectroscopie UV-visible, spectroscopie Raman, fluorescence) sont considérées comme prometteuses dans l'élaboration d'outils de caractérisation de la qualité des eaux en continu (eaux de surface (douces, marines, estuariennes) ou souterraines) (Ojeda et Rojas, 2009 ; Bridgeman *et al.*, 2011 ; Hou *et al.*, 2013 ; Li *et al.*, 2014 ; Galuska *et al.*, 2015). Leur mise en œuvre a l'avantage de ne pas nécessiter l'emploi de réactifs dont la gestion (stockage, déchets liquides) n'est pas aisée surtout dans le cas d'un déploiement dans une zone isolée. Cependant, si les techniques optiques sont largement utilisées en laboratoire pour analyser des échantillons prélevés dans différents environnements aquatiques (Pons *et al.*, 2011 ; Gutierrez *et al.*, 2014 ; Assaad *et al.*, 2015) leur utilisation dans des stations de suivi de qualité des eaux est beaucoup moins répandue. Il leur est souvent reproché des problèmes d'encrassement liés au développement d'un biofilm sur les surfaces optiques.

Dans le cadre d'un large projet de surveillance et de restauration d'un cours d'eau péri-urbain fortement anthropisé et dégradé, différents capteurs optiques basés sur la spectrométrie UV-visible et la fluorescence ont été mis en œuvre dans une station de mesure pendant plusieurs mois. Les mesures en ligne ont été comparées à des analyses en laboratoire ainsi qu'à des informations fournies par des analyseurs (nitrates et azote ammoniacal) et capteurs (pH, conductivité) également en ligne.

2. Matériels et méthodes

Le Grémillon est un cours d'eau périurbain fortement dégradé, affluent en rive droite de la Meurthe sur le territoire du Grand Nancy. Depuis plusieurs années l'évolution de sa qualité en fonction de l'avancée des travaux de restauration est suivie à l'aide d'une station de mesure située dans la partie aval du bassin versant. Le cours d'eau y est enterré. Un débitmètre à ultrasons aérien (DU100, Hendress-Hauser, Huningue, France) permet d'en connaître le débit, à partir d'une loi de conversion hauteur d'eau/débit. L'eau est d'abord pompée dans un bac dans lequel se trouvent les sondes de pH et de conductivité (figure 1). Dans ce bac ont également été immergés un spectrophotomètre UV-visible submersible (S::can, Aix-en-Provence, France) avec un chemin optique de 1 cm (figure 2) et deux sondes permettant de mesurer la fluorescence de la matière organique dissoute colorée (MODC) ($\lambda_{\text{ex}}=370/\lambda_{\text{em}}=460$ nm) (modèle ECO, Wetlabs, Philomath, Oregon, Etats-Unis). La fenêtre optique des sondes Wetlabs, équipées de batteries internes qui les rendent entièrement autonomes, est protégée par un volet en cuivre qui n'est ouvert que lors de la mesure (figure 3). Le spectrophotomètre, qui doit être alimenté électriquement en 220V, enregistre un spectre dans la gamme 220- 732,5 nm (pas de 2,5 nm) stocké dans un module con::stat d'où les données sont récupérées régulièrement.



Figure 1. Intérieur de la station de mesure avec le bac intermédiaire dans lequel sont plongés les différents capteurs

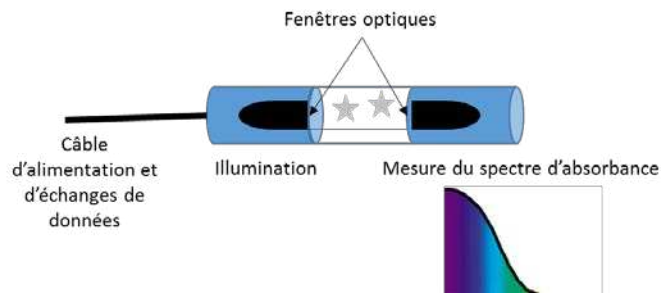


Figure 2. Principe de fonctionnement du spectrophotomètre submersible

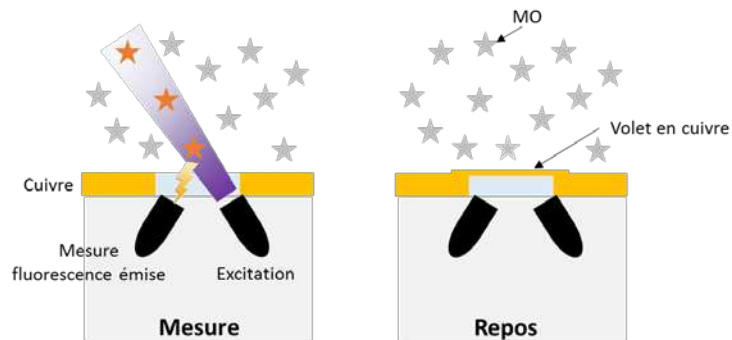


Figure 3. Principe de fonctionnement des sondes autonomes Wetlabs

Des pompes permettent d'alimenter deux analyseurs en ligne pour le dosage de l'azote ammoniacal (méthode à l'indophénol avec un appareil Stamolys (Endress-Hauser), en dérivation) et des nitrates (Nitratax plus SC, Hach). Une étape de filtration est nécessaire pour l'analyseur à azote ammoniacal et le liquide filtré est également utilisé par un fluorimètre SMF4 (Safe Training Systems Ltd, Wokingham, Grande-Bretagne). Cet appareil, doté d'une LED émettant dans l'UV, permet de suivre la fluorescence de type tryptophane. Il est équipé d'une petite cellule en quartz alimentée par des tubulures de diamètre interne 2 mm (figure 4). Le fluorimètre SMF4 a été étalonné avec des solutions de tryptophanes dans la gamme 0 – 100 µg/kg. Pour tous ces appareils, la fréquence d'acquisition est de 15 min, sauf pour la sonde Wetlabs pour laquelle plusieurs périodes d'échantillonnage ont été testées. La station est maintenue régulièrement (deux visites par semaine) avec nettoyage de toutes les sondes. Les tests ont été conduits d'avril à décembre 2015.

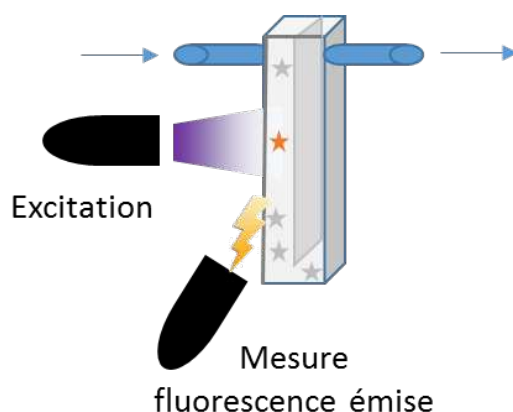


Figure 4. Principe de fonctionnement du fluorimètre SMF4

Un préleveur automatique permet d'obtenir des échantillons analysables au laboratoire (en particulier en termes de carbone organique dissous, d'azote total dissous et d'azote ammoniacal). Le carbone organique dissous et l'azote total dissous sont dosés à l'aide d'un VCHS (Shimadzu, Noisiel). L'azote ammoniacal est dosé par la méthode de Nessler. Des spectres UV-visible et de fluorescence synchrone sont également collectés, respectivement sur un spectrophotomètre Anthélie Light (Secoman) et sur un fluorimètre FL-2500 (Hitachi) avec des cuvettes en quartz (longueur de chemin optique = 1 cm). Les spectres de fluorescence synchrone sont réalisés avec un décalage de 50 nm entre les longueurs d'onde d'excitation et d'émission.

3. Résultats

3.1. Spectrophotomètre submersible

La figure 5 présente les variations du débit du cours d'eau, de la conductivité et de l'absorbance à 255 nm. Celle-ci est extraite du spectre fourni par le spectrophotomètre submersible S::can. Du fait de l'imperméabilisation du bassin versant et des pentes notamment en rive droite, le ruisseau réagit très rapidement et fortement en cas de précipitations. Chaque précipitation induit une baisse de la conductivité. Pour certains de ces événements pluvieux une augmentation rapide de l'absorbance à A_{255} est observée. L'augmentation progressive de l'absorbance est attribuable à la formation d'un biofilm sur les surfaces optiques, en dépit du nettoyage bihebdomadaire.

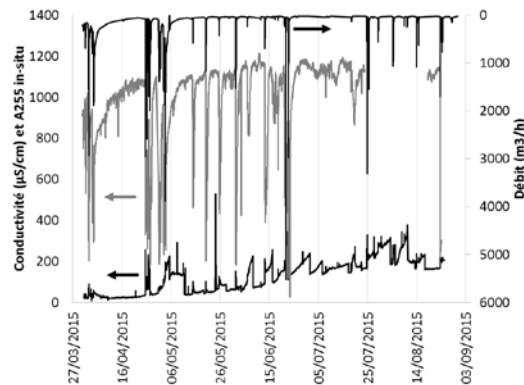


Figure 5. Débit du cours d'eau, conductivité et A_{255} (spectrophotomètre submersible)

La méthode développée par Ferree et Shannon (2001) pour estimer la teneur en nitrates à partir du maximum de la dérivée seconde du spectre UV-visible entre 200 et 250 nm a été appliquée. Dans le cas présent ce maximum ($A''_{227,5}$) est observé à la longueur d'onde de 227,5 nm. On observe une très bonne corrélation entre la concentration en nitrate et $A''_{227,5}$ en dépit de la dérive du spectrophotomètre (figure 6). Un coefficient de détermination de 0,95 a ainsi été obtenu pour le mois d'avril 2015.

3.2. Suivi en ligne de la matière organique dissoute

3.2.1. Fluorescence de type tryptophane

Le fluorimètre à circulation SMF4 permet de suivre la fluorescence de type tryptophane due à la présence de composés de type protéinique. Ces derniers

peuvent avoir une origine naturelle (*i.e.* être dus à l'activité biologique dans le cours d'eau) ou à une contamination par des eaux résiduaires domestiques non traitées. Les premiers tests de l'appareil sur des échantillons discrets avaient donné des résultats satisfaisants (Gutierrez *et al.*, 2014). La figure 7 permet de comparer les dynamiques de la concentration de tryptophane et de l'absorbance à 255 nm, avec une acquisition toutes les 15 min. Un cycle de 24 h est observable pour le tryptophane avec un maximum vers 6 h du matin. Il n'a malheureusement pas été possible de comparer la variation de la concentration en tryptophane à celle de la concentration en ammonium, du fait de la maintenance de l'analyseur à ammonium pendant cette période. La diminution globale du signal du fluorimètre est due à l'encrassement rapide des parois de la cuvette en quartz. Après plusieurs tentatives infructueuses de nettoyage, il a été décidé de mettre un terme à l'utilisation de cet appareil en ligne.

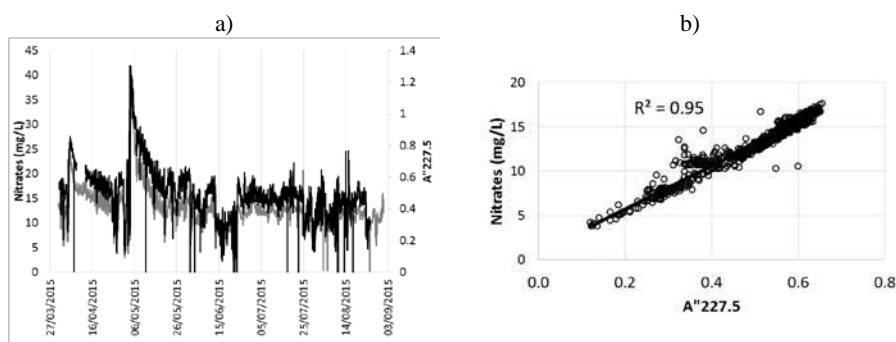


Figure 6. Comparaison des évolutions de la concentration en nitrates mesurée à la station de mesure (ligne grise) et de la dérivée seconde à 227,5 nm ($A''_{227,5}$) (ligne noire) extraite des spectres du spectrophotomètre submersible S::can (a). Corrélation entre $A''_{227,5}$ et la concentration en nitrates pendant le mois d'avril 2015 (b)

3.2.2. Matière organique dissoute colorée

Plusieurs périodes d'échantillonnage ont été testées sur une des deux sondes Wetlabs (1 min, 5 min et 15 min) afin de voir quel était le meilleur compromis entre le suivi d'un évènement de crue et l'autonomie de la sonde (figure 8). Une période d'échantillonnage de 1 min a été ainsi choisie pour le mois de juin 2015. La concentration de la matière organique dissoute varie brutalement à chaque évènement pluvieux. La difficulté est de choisir au mieux la période d'échantillonnage. Courte (1 min), elle permet de suivre les épisodes de crue mais la durée d'acquisition est limitée du fait de la taille de la mémoire de stockage. La Figure 9a rassemble le signal brut d'une sonde Wetlabs, l'absorbance à 255 nm issue du spectrophotomètre submersible S::can et le débit du cours d'eau sur une quinzaine de jours. On voit nettement que la sonde Wetlabs n'est pas affectée par une quelconque dérive due au développement d'un biofilm sur la surface optique. La

superposition sur deux jours consécutifs de temps sec (figure 9b) montre la bonne reproductibilité du signal, qui semble corrélé à celui de l'azote ammoniacal. Des entrées d'eau usée non traitée sont suspectées sur le cours d'eau dans sa partie amont, ce qui conduit à des valeurs d'azote ammoniacal non conformes à la réglementation dans le cours d'eau.

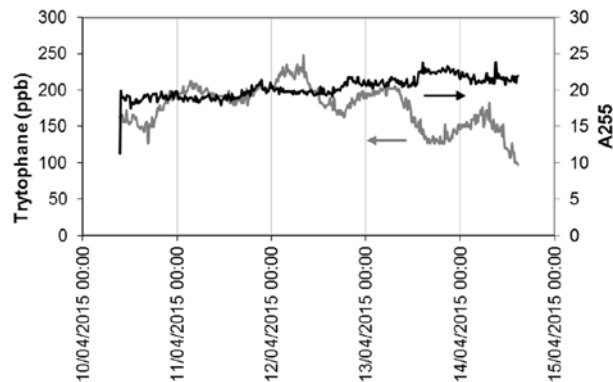


Figure 7. Suivi de la teneur en tryptophane (en gris, échelle à gauche) et de l'absorbance à 255 nm (A_{255}) (spectrophotomètre submersible) (en noir à droite)

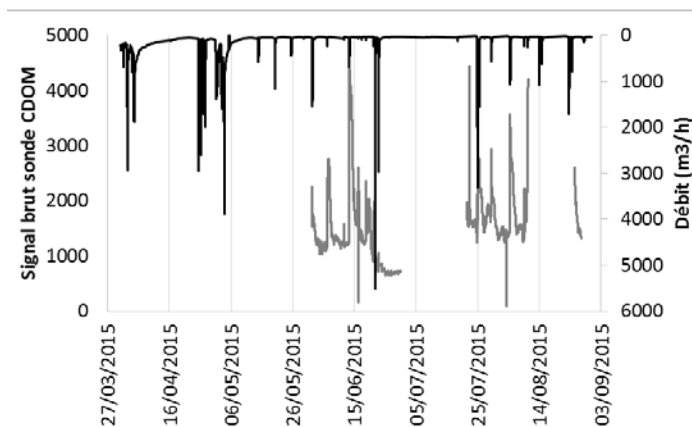


Figure 8. Suivi global de la matière organique dissoute et du débit du Grémillon

Dans la figure 10, les concentrations en MODC fournies par les deux sondes Wetlabs fonctionnant en parallèle pendant un mois avec une période d'échantillonnage de 15 min sont comparées. Les concentrations sont exprimées en équivalent sulfate de quinine. Le sulfate de quinine est la substance usuellement

utilisée pour quantifier la concentration en MODC. Quelques valeurs aberrantes sont relevées sur chaque sonde, mais globalement une très bonne corrélation entre les deux sondes est observée avec un coefficient R^2 supérieur à 0,90. Hors évènements pluvieux, lesquels conduisent à des augmentations ou diminutions importantes de la concentration en MODC, un cycle journalier de 24h est détectable. Du 30 novembre au 4 décembre, la pompe de circulation du bac était arrêtée du fait d'un défaut électrique sur l'ensemble de la station de mesure. Les sondes ont continué à fonctionner mais le cycle journalier n'est plus visible.

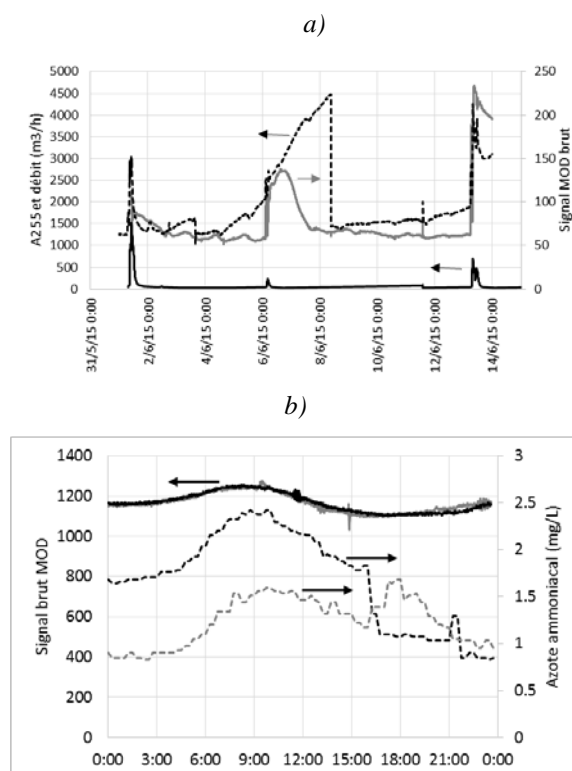


Figure 9. Evolution du signal brut de la matière organique dissoute colorée (MODC) (ligne grise, échelle à gauche), de l'absorbance à 255 nm (A_{255}) (ligne continue noire) et du débit du Grémillon (ligne discontinue noire) (a), du signal brut de la matière organique dissoute et de l'azote ammoniacal (b)

3.3. Comparaison avec des échantillons ponctuels

Plusieurs campagnes de prélèvement sur 24 h ont été effectuées pour comparer les informations obtenues en ligne avec les résultats des analyses sur des échantillons discrets. La figure 11 compare les évolutions de l'absorbance à 255 nm

issue du spectrophotomètre submersible S::can (A255) et la MODC (signal brut) provenant de la sonde Wetlabs avec les mesures effectuées sur les prélèvements sur 24 h par temps sec (débit du Grémillon = 50 m³/h) : absorbance à 255 nm ($A_{255\text{labo}}$), carbone organique dissous (COD) et intensité de fluorescence synchrone pour une longueur d'onde d'excitation de 350 nm (F350). Cette longueur d'onde permet de suivre l'évolution de la fluorescence de la matière organique dissoute de type humique. Il n'y a pas de variation très remarquable des différentes grandeurs. On observe cependant que $A_{255\text{labo}}$, MODC et COD décroissent légèrement au cours de ces 24h, alors que A_{255} augmente légèrement, du fait du dépôt sur les fenêtres optiques.

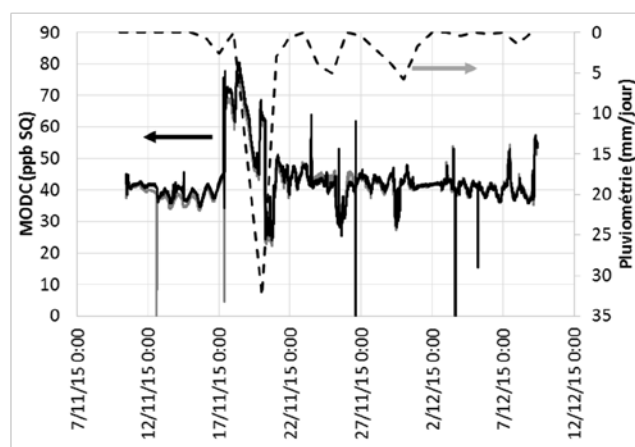


Figure 10. Comparaison des concentrations (lignes continues noire et grise) fournies par deux sondes Wetlabs installées en parallèle dans le bac de mesure. Pluviométrie représentée par une ligne noire discontinue

La situation est plus intéressante dans le cas d'un évènement pluvieux comme celui enregistré le 9 décembre 2015 (figure 12). La sonde Wetlabs et les mesures de fluorescence effectuées sur les échantillons au laboratoire avec une longueur d'onde d'excitation de 370 nm et une longueur d'onde d'émission de 460 nm, ce qui correspond aux conditions de fonctionnement de la sonde, sont en très bon accord. L'accord entre la MODC et la concentration totale en carbone dissous (COD) est moins bon. Les spectres de fluorescence synchrone des échantillons (figure 13) ont été décomposés à l'aide de trois fonctions de Gauss selon la procédure décrite par Assaad *et al.* (2015). Chaque fonction de Gauss représente un fluorophore. Les deux fluorophores principaux sont liés à la fluorescence de type tryptophane ($\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} = 335 \text{ nm}$) et à la fluorescence attribuée aux substances humiques ($\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm} / \lambda_{\text{em}} = 390 \text{ nm}$). Une relation linéaire peut être établie entre ces deux types de fluorescence, avec un coefficient de détermination de 0,91. Des relations linéaires liant la concentration totale en carbone dissous et ces deux fluorophores ont

été obtenues avec des coefficients de détermination de 0,65 (pour le type tryptophane) et de 0,72 (pour le type substances humiques). Le troisième fluorophore ($\lambda_{\text{ex}} = 360 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 410 \text{ nm}$), dont les caractéristiques sont proches de celle de la MODC contribue de façon moindre à la fluorescence globale (18 % en moyenne de la fluorescence due aux substances humiques) et est corrélée de façon linéaire à la fluorescence ($\lambda_{\text{ex}} = 285 \text{ nm}/\lambda_{\text{em}} = 335 \text{ nm}$) avec un coefficient de détermination de 0,62.

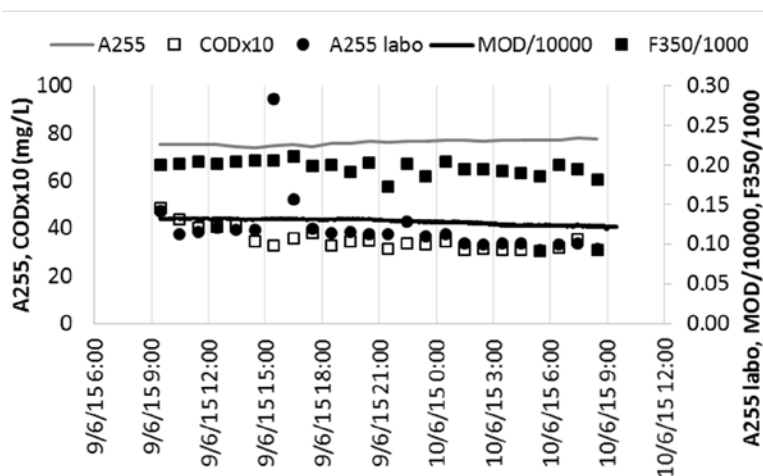


Figure 11. Evolution de l'absorbance à 255 nm issue du spectrophotomètre submersible (A_{255}) et du signal brut de la sonde Wetlabs (MOD), du carbone organique dissous (COD), de l'absorbance à 255 nm mesurée au laboratoire ($A_{255\text{labo}}$) et de l'intensité de fluorescence synchrone (F_{350}) pendant 24h par temps sec

Cependant cette perte de sensibilité n'a pas affecté le suivi de la concentration en nitrates à partir de la dérivée seconde.

– Aucun encrassement n'a été observé pour les sondes fluorimétriques Wetlabs pour le suivi de la matière organique dissoute : cela est certainement dû au fait que la surface optique n'est exposée au milieu liquide que lors de la mesure et que le volet de protection est en cuivre. Il faut cependant ajuster sa période d'échantillonnage à son autonomie (ou la relier à une alimentation en continu)

– Le fluorimètre SMF4 ne peut pas dans sa configuration actuelle être utilisé en continu car l'encrassement est observé trop rapidement et la cellule de mesure est très difficile à nettoyer.

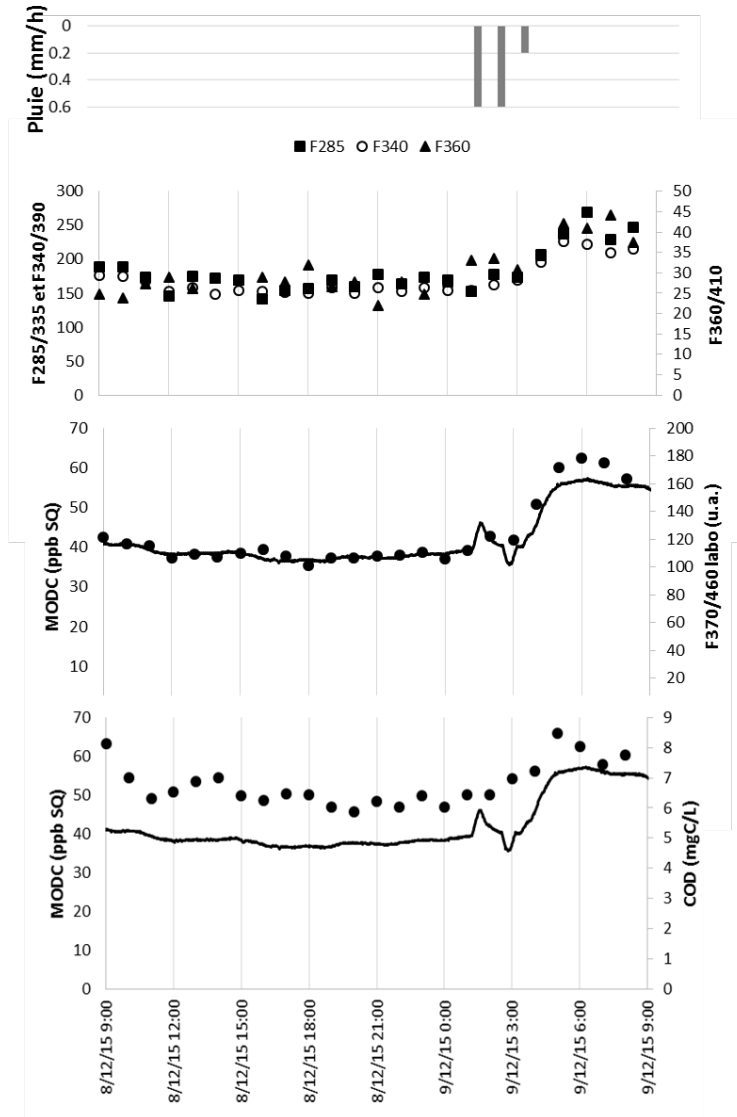


Figure 12. Comparaison de la MODC mesurée en ligne et des résultats des analyses de la matière organique dissoute effectuée sur des échantillons ponctuels

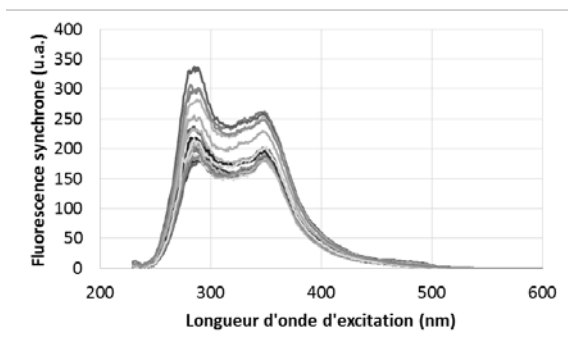


Figure 13. Ensemble des spectres de fluorescence synchrone collectés sur les échantillons ponctuels les 8 et 9 décembre 2015

Remerciements

Les auteurs remercient l'ANR pour son aide financière dans le cadre du projet EPEC.

Bibliographie

- Assaad A., Pontvianne S., Corriou J.P., Pons M.N. (2015). Spectrophotometric characterization of dissolved organic matter in a rural watershed: the Madon River (N-E France). *Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 187, n° 4, p. 88.
- Bridgeman J., Bierozza M., Baker A. (2011). The application of fluorescence spectroscopy to organic matter characterisation in drinking water treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio-technology*, vol. 10, n° 3, p. 277-290.
- 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*, vol. 35, n° 1, p. 327-332.
- Galuszka A., Migaszewski Z.M., Namiesnik J. (2015). Moving your laboratories to the field - Advantages and limitations of the use of field portable instruments in environmental sample analysis. *Environmental Research*, vol. 140, p. 593-603.
- Gutierrez A., Zhang Y., Assaad A., France X., Adouani N., Pons M.N. (2014). Assessment of field fluorometers. *Water Science & Technology*, vol. 70, n° 8, p. 1335-1340.
- Hou D.B., Zhang J., Chen L., Huang R.J., Zhang G.X. (2013). Water quality analysis by uv-vis spectroscopy: a review of methodology and application. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, vol. 7, n° 33, p. 1839-1844.
- Li Z.Y., Deen M.J., Kumar S., Selvaganapathy P.R. (2014). Raman spectroscopy for in-line water quality monitoring - instrumentation and potential. *Sensors*, vol. 14, n° 9, p. 17275-17303.

- Ojeda C.B., Rojas F.S. (2009). Process Analytical Chemistry: Applications of Ultraviolet/Visible Spectrometry in Environmental Analysis: An Overview. *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 44, n° 3, p. 245-265.
- 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 Science & Technology*, vol. 64, n° 3, p. 602-609.

