

**THESE**

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Département de Chimie

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Par

**Pratima BHURTUN**

**Dynamique de la qualité des masses d'eau dans le bassin Artois-Picardie - Compréhension des mécanismes actuels et prévision des évolutions dans un contexte de changement climatique**

Date de soutenance : 18 décembre 2018

Nathalie BRION	Chercheuse, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Présidente du jury
Martine LEERMAKERS	Professeur, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Rapporteur
Gilles VARRAULT	Professeur, Université Paris-Est Créteil (UPEC)	Rapporteur
Gabriel BILLON	Professeur, Université de Lille	Directeur
Jean-Paul CORNARD	Professeur, Université de Lille	Co-Directeur
Ludovic LESVEN	Maître de Conférences, Université de Lille	Encadrant
Jean PRYGIEL	Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP)	Invité
Cédric HALKETT	Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP)	Invité



**THESE**

Présentée à

**L'UNIVERSITE DE LILLE - FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Département de Chimie

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR**

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Par

**Pratima BHURTUN**

**Dynamique de la qualité des masses d'eau dans le bassin Artois-Picardie - Compréhension des mécanismes actuels et prévision des évolutions dans un contexte de changement climatique**

Date de soutenance : 18 décembre 2018

Nathalie BRION	Chercheuse, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Présidente du jury
Martine LEERMAKERS	Professeur, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Rapporteur
Gilles VARRAULT	Professeur, Université Paris-Est Créteil (UPEC)	Rapporteur
Gabriel BILLON	Professeur, Université de Lille	Directeur
Jean-Paul CORNARD	Professeur, Université de Lille	Co-Directeur
Ludovic LESVEN	Maître de Conférences, Université de Lille	Encadrant
Jean PRYGIEL	Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP)	Invité
Cédric HALKETT	Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP)	Invité



*« Le voyage est souvent plus enrichissant que la destination ;  
la véritable réussite réside dans le travail qui y conduit. »*

**Robert Louis Stevenson**



## Remerciements

*Après une licence et un master à Lille, me voilà embarquée pour 3 ans de ~~montagnes russes~~ thèse au sein du LASIR. Je me souviendrai toujours du tout premier mail de mon directeur m'annonçant que ma candidature a été retenue : Gabriel - « Bon courage pour 3 années de souffrance, de larmes et de sang ». Malgré les moments de doute, de désespoir ou de fatigue, je ne regrette absolument pas ces 3 ans riches en émotion, rencontres et expériences inoubliables. J'aimerais pour cela remercier toutes ces personnes qui ont contribué à l'enrichissement de ces 3 ans, tant au niveau professionnel qu'au niveau personnel.*

*Je remercie tout d'abord l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour le cofinancement de ma thèse. Merci à **Cédric Halkett** pour sa disponibilité, pour tous les éclaircissements et l'aide apportée pendant ma thèse, et merci à **Jean Prygiel** pour tous ses conseils. Je souhaite également remercier **Jean-Philippe Karpinski** de l'Agence de l'Eau pour nous avoir permis d'organiser la campagne de prélèvements dans les différentes stations d'épuration de mon site d'étude, ainsi que **Noréade**, la régie du SIDEN-SIAN et **SUEZ Environnement** pour leur collaboration.*

*Je remercie le directeur du LASIR, **Hervé Vezin**, pour son accueil chaleureux. Je le remercie aussi pour la confiance accordée lors de l'organisation de la Journée des Doctorants 2018 qui a été pour moi un bel accomplissement riche en expérience.*

*Je remercie bien évidemment mon directeur de thèse, **Gabriel Billon**, pour son accompagnement sans faille, sa disponibilité, son écoute et sa bonne humeur, surtout quand il se moquait de la petite mauricienne en tong sur le terrain ! Je tiens également à le remercier pour ses nombreux 'coups de fouet' quand ma motivation ou mon moral était au plus bas. Un grand merci pour ton soutien, tes encouragements et pour m'avoir fait confiance jusqu'au bout. Sans ton aide je n'y serai pas arrivé ! Alors un GRAND merci à toi !*

*Je remercie mon co-directeur de thèse, **Jean-Paul Cornard**, pour sa disponibilité sans faille, son encadrement autour de la matière organique et surtout pour ses encouragements. J'ai beaucoup apprécié les échanges qu'on a pu avoir durant les longues soirées passées à discuter de matrices de fluorescence, de concentration SPECTRALE et d'ACP. J'ai même fini par rêver de la MOD tous les soirs pendant au moins un mois !*

*Merci à mon encadrant, **Ludovic Lesven**, pour son accompagnement, sa bonne humeur, son soutien et pour toute l'aide apportée lors de mes nombreuses sorties terrains. Merci d'avoir été à mon écoute, et surtout merci pour cette précision en début de thèse : Pratima - « Quand est-ce qu'on va à la Selle ? » ; Ludo - « Non Pratima, on ne va pas à la Selle mais SUR la Selle. »*

*Je remercie vivement tout le personnel technique du LASIR, **Christine Grare, David Dumoulin, Véronique Alaimo et Mélinda George** pour toute l'aide apportée durant ma thèse. Merci **Mélinda** pour ta générosité, ta patience, ta disponibilité et surtout pour avoir passé des longues heures à mes côtés à préparer les POCIS. Merci également **Véro** et **David** pour votre aide précieuse dans l'analyse de mes interminables échantillons !*

*Un grand merci à **Cyril Ruckebush** pour sa disponibilité, pour les discussions constructives autour du traitement statistique de mes données et pour l'aide apportée dans la construction de mes modèles ACP. Un grand merci également au dieu de PARAFAC, **Rasmus Bro**, pour tous les échanges qu'on a pu avoir durant ma thèse. Je le remercie pour sa gentillesse, sa simplicité, sa disponibilité sans faille et surtout pour l'aide apportée dans la construction et la compréhension de mes modèles PARAFAC. Je le remercie également pour son accueil à l'Université de Copenhague en 2017. Ça a été sans aucun doute l'une des meilleures expériences de ma thèse : une formation au top, dans une ville magnifique, avec de très belles rencontres (**Patricia et Aarthi**). Merci les filles pour tous les moments inoubliables passés ensemble à Copenhague et à Utrecht.*

*Je souhaite remercier le personnel du 2<sup>ème</sup> étage, **Michel Wartel, Abdel Boughriet, Sopheak Net-David, Justine Criquet, Pierre-Jean Superville, Bagdad et Catherine Ouddane**. Je salue tout le personnel du C5 et du C8, ainsi que tous les doctorants que j'ai côtoyé pendant ma thèse. Je remercie tout particulièrement **Yveheniia** pour son aide dans l'organisation de la Journée des Doctorants. J'ai été très contente de travailler avec toi et tu as été pour moi une très belle rencontre.*

*Pour toutes ces personnes qui ont vécu ma thèse au quotidien, je souhaiterais leur dire un grand merci. Je pense tout d'abord à celle avec qui j'ai partagé le bureau durant ma première année de thèse, et qui est devenue une amie et confidente par la suite. Merci ma poulette, **Anastasia**, pour tout ton aide, tes conseils et ton soutien sans faille jusqu'à la fin. Merci également pour tous les bons moments passés ensemble, surtout lors de nos échanges de playlists pendant les petits moments de craquage !*

*Merci à mes fils **Junias et Henry** pour votre aide et soutien au quotidien. Merci **Henry** d'être toi, à la fois adorable et détestable. **Junias**, merci pour la zénitude et la positivité que tu nous apportes. Votre maman vous souhaite une belle fin de thèse et pleins de courage pour la suite. (PS: **Junias**, n'oublies pas que l'acide est ton ami). Je remercie également **Amra** (Ouiiiiiii) qui a été d'un grand soutien. Merci pour tous tes conseils, tes petites recettes de grand-mère et pour tous les bons moments passés ensemble.*



*I would like to thank my one and only bubu **Marija** (Uhhhhh) for all the good things she brought to me since she came to work at LASIR. We shared so much in less than 2 years and my daily adventure would have been completely different without you (especially for the bubus adventures). Thank you a lot for all your support and for the amazing time we had in Croatia that I'll never forget. I'll badly miss our coffee-workout-food-shopping-girls' night routines!! But I know that we'll definitely meet again for some "team building".*

*Je souhaite finir ces remerciements par tous ceux qui ont suivi ma thèse de loin mais qui ont toujours été là pour moi. Merci tout à la **clique M2TE** (Marcelvador, Momo, Scarab, Ed Sheeran, Boucle d'Or et Boucle Chauve) pour tous les bons moments qu'on passe depuis le master (je pense à toutes nos soirées, à mon EVJF, aux mariages, à nos roadtrips, ...). Malgré les années et la distance, je suis extrêmement reconnaissante de vous avoir comme amis et qu'on soit toujours resté uni. Un merci particulier à mes deux sousous préférés **Sam** et **Marie** (tmtc) pour tous les moments qu'on a passé et qu'on passera encore ensemble, merci pour votre soutien et d'être là pour moi.*

*Je remercie ma belle-famille d'être là pour moi et de m'épauler. J'ai une grosse pensée également pour ma famille à l'île Maurice. Malgré la distance qui nous sépare depuis maintenant 11 ans, vous êtes tous les jours dans mon cœur. Merci pour votre confiance et soutien sans faille.*

*Enfin, je remercie celui qui partage ma vie au quotidien, qui subit mes ascenseurs émotionnels et qui fait preuve d'une grande patience à mon égard. Merci **Nico** pour ton soutien et tes encouragements même si partager la vie d'une doctorante n'est pas toujours évident. Je m'excuse d'avoir été pénible surtout durant les derniers mois de ma thèse.*

*Aller, en route maintenant pour de nouvelles aventures !*



## Glossaire

**AAPPMA** : Associations Agréées de Pêche et de Protection du Milieu Aquatique

**AEAP** : Agence de l'Eau Artois-Picardie

**ACP** : Analyse en Composantes Principales

**AFB** : Agence Française pour la Biodiversité

**AMPA** : Amino Methyl Phosphonic Acid

**ANC** : Assainissement Non Collectifs

**APWA** : Artois-Picardie Water Agency

**BRGM** : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

**COD** : Carbone Organique Dissoute

**DCE** : Directive Cadre sur l'Eau

**DDTM** : Direction Départementale des Territoires et de la Mer Nord

**DEPHY** : Démonstration, Expérimentation et Production de références sur les systèmes économes en PHYtosanitaires

**DGT** : Diffusive Gradients in Thin Films

**DOC** : Dissolved Organic Carbon

**DRAAF** : Direction Régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt

**DREAL** : Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement

**EcoQs** : Ecological Quality Status

**GIEC** : Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

**HAP** : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

**ICP-AES** : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

**ICP-MS** : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy

**IPCC** : Intergovernmental Panel on Climate Change

**LASIR** : LAboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman

**LC-MS-MS** : Liquid Chromatography coupled to tandem Mass Spectrometry

**MEDDE** : Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Énergie

**MEEF** : Matrice d'Excitation-Emission de Fluorescence

**MES** : Matières En Suspension

**MO** : Matière Organique

**MOD** : Matière Organique Dissoute

**MON** : Matière Organique Naturelle

**NQE-MA** : Norme Qualité Environnementale en concentration Moyenne Annuelle

**PARAFAC** : Parallel Factor Analysis

**PC** : Principal Component

**PCA** : Principal Component Analysis

**PEGASE** : Planification Et Gestion de l'Assainissement des Eaux

**PES** : PolyEtherSulfone

**PMPOA** : Programme de Maitrise des Pollutions d'Origine Agricole

**POCIS** : Polar Organic Chemical Integrative Sampler

**PRGI** : Plan de Gestion du Risque Inondation

**RCO** : Réseau de Contrôle Opérationnel

**RCS** : Réseau de Contrôle de Surveillance

**RCP** : Representative Concentrations Pathways

**RHAP** : Réseau Historique de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie

**SAGE** : Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau

**SDAGE** : Schéma Directeurs d'Aménagement et de Gestion de l'Eau

**SPE** : Solide Phase Extraction

**STEU** : Station de Traitement des Eaux Usées

**WFD** : Water Framework Directive

**WWTP** : Waste Water Treatment Plant

## Table des matières

<b>Glossaire.....</b>	<b>9</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>15</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>19</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>23</b>
<b>CHAPITRE I : Pressions sur les masses d'eau continentales dans un contexte de changement climatique.....</b>	<b>27</b>
I.1    Introduction.....	29
I.2    Pressions anthropiques sur les cours d'eau .....	29
I.2.1    Pollution agricole.....	31
I.2.2    Pollution urbaine .....	32
I.2.3    Pollution industrielle .....	34
I.3    Caractérisation des pressions à l'aide de traceurs.....	35
I.3.1    Gadolinium .....	36
I.3.2    Carbamazépine.....	38
I.3.3    Caféine.....	39
I.3.4    Matière Organique Dissoute .....	40
I.4    Impact du changement climatique sur la qualité de l'eau.....	42
I.5    Conclusions.....	44
<b>CHAPITRE II : Site d'étude, stratégie d'échantillonnage, matériel et méthodes.....</b>	<b>45</b>
II.1    Introduction.....	47
II.2    Généralités sur les masses d'eau dans le bassin Artois-Picardie .....	47
II.3    Site d'étude .....	50
II.3.1    Le bassin versant de La Selle Rivière .....	50
II.3.2    Occupation des sols et pressions potentielles .....	53
II.4    Stratégie d'échantillonnage .....	57
II.5    Matériels et méthodes analytiques.....	61
II.5.1    Stations de mesures automatiques.....	61
II.5.2    Prélèvements ponctuels des eaux de surface .....	62
II.5.3    Mesures <i>in-situ</i> .....	63
II.5.4    Dispositifs DGT .....	63
II.5.4.1    Préparation des DGT-Chelex et Metsorb .....	65

II.5.4.2	Déploiement des sondes DGT sur site et traitement .....	66
II.5.5	Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS).....	67
II.5.5.1	Préparation des dispositifs POCIS.....	68
II.5.5.2	Déploiement des dispositifs POCIS sur site et traitement .....	68
II.6	Appareillages, étalonnages et mesures en laboratoire.....	69
II.6.1	COT-mètre .....	69
II.6.2	Spectrofluorimètre .....	69
II.6.3	ICP-AES .....	70
II.6.4	ICP-MS .....	70
II.6.5	LC-MS/MS.....	70
II.7	Traitement des données et modélisation .....	71
II.7.1	Détermination des évènements pluvieux, des indices et trajectoires d’hystérésis.....	71
II.7.2	Analyse en composantes principales (ACP).....	72
II.7.3	Analyse factorielle parallèle (PARAFAC).....	74
II.7.3.1	Principe de la spectroscopie de fluorescence .....	74
II.7.3.2	Principe de PARAFAC.....	76
II.7.3.3	Construction du modèle PARAFAC.....	77
II.7.3.3.1	Prétraitement des données.....	78
II.7.3.3.2	Modélisation PARAFAC .....	79
II.7.3.3.3	Validation du modèle .....	80
II.8	Conclusions.....	81
<b>CHAPITRE III : Fonctionnement général de la Selle Rivière .....</b>		<b>83</b>
III.1	Introduction.....	85
III.2	Régime hydrologique de la Selle Rivière .....	85
III.3	Evolution spatio-temporelle des paramètres généraux dans la Selle Rivière.....	88
III.4	Evolution spatio-temporelle des métaux dans la Selle Rivière .....	95
III.4.1	Variabilité spatio-temporelle des métaux majeurs.....	95
III.4.2	Variabilité spatio-temporelle des métaux traces .....	99
III.4.2.1	Suivi par prélèvements ponctuels .....	99
III.4.2.2	Suivi par DGT .....	105
III.5	Evolution spatio-temporelle des composés organiques le long de la Selle Rivière .....	109
III.5.1	Les produits phytosanitaires .....	110
III.5.2	Les contaminants d’origine urbaine .....	113
III.6	Impact des STEU et des affluents sur la Selle Rivière.....	115

III.7	Conclusions.....	121
<b>CHAPITRE IV : Mécanismes biogéochimiques dans la Selle Rivière par temps sec et temps de pluie ..</b>		
.....		<b>123</b>
IV.1	Introduction.....	125
IV.2	Introduction of the article .....	127
IV.3	Material and methods.....	128
IV.3.1	Study area.....	128
IV.3.2	High-frequency monitoring .....	130
IV.3.3	Data analysis.....	130
IV.3.3.1	Determination of storm events, hysteresis indexes and trajectories .....	130
IV.3.3.2	Principal component analysis.....	131
IV.3.4	Data provided by external institutions.....	132
IV.4	Results .....	132
IV.4.1	Data related to dry weather .....	132
IV.4.2	Data related to storm events .....	133
IV.4.3	Nitrate and conductivity hystereses.....	136
IV.4.4	Exploring the data structure.....	137
IV.5	Discussion .....	139
IV.6	Conclusions of the article .....	143
IV.7	Conclusions.....	146
<b>CHAPITRE V : Caractérisation de la matière organique dissoute .....</b>		<b>147</b>
V.1	Introduction.....	149
V.2	Caractérisation de la MOD par spectroscopie de fluorescence .....	149
V.2.1	Composantes de fluorescence d'intérêts de la MOD.....	150
V.2.1.1	Composés humiques .....	151
V.2.1.2	Composés protéiniques.....	152
V.2.2	Méthodes d'interprétation des spectres de fluorescence .....	152
V.3	Etude des MEEF.....	153
V.3.1	Calcul des indices de fluorescence .....	153
V.3.2	Analyse PARAFAC .....	155
V.3.2.1	Validation du modèle PARAFAC .....	157
V.3.2.2	Composantes PARAFAC présentes dans les MEEF .....	158
V.4	Variabilité de la MOD fluorescente .....	160

V.4.1	Comparaison des signatures spectrales des échantillons de natures différentes .....	161
V.4.2	Evolution spatio-temporelle de la composition de la MOD .....	162
V.4.3	Evolution spatio-temporelle de la quantité de MOD .....	168
V.5	La MOD, traceur des apports .....	172
V.5.1	ACP des composantes PARAFAC .....	172
V.5.2	Corrélation des composantes PARAFAC avec les nitrates et le gadolinium.....	176
V.6	Conclusions.....	178
<b>Conclusions et perspectives .....</b>		<b>181</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>		<b>187</b>
<b>Annexes .....</b>		<b>211</b>



## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Principaux types et voies d'entrée de pollutions dans un cours d'eau.....	30
<b>Figure 2</b> : Trois exemples de complexes Gd utilisés comme agents de contraste pour la technique IRM (Caravan et al., 1999). .....	36
<b>Figure 3</b> : Structure moléculaire de la carbamazépine. ....	38
<b>Figure 4</b> : Structure moléculaire de la caféine. ....	39
<b>Figure 5</b> : Origines de la matière organique dissoute (MOD). ....	41
<b>Figure 6</b> : Macromolécule « hypothétique » de substance humique obtenue par assemblage aléatoire de différentes fractions observées dans la matière organique. ....	41
<b>Figure 7</b> : Cartographie du bassin Artois-Picardie (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie). ....	48
<b>Figure 8</b> : Bassin versant de la Selle Rivière. ....	50
<b>Figure 9</b> : Répartition de la population sur le bassin versant de la Selle. ....	51
<b>Figure 10</b> : Géologie du bassin versant de la Selle. ....	52
<b>Figure 11</b> : Emplacement des stations de mesures RHAP, RCS et RCO. En rouge, l'emplacement des anciennes stations du réseau RCS/RCO. ....	53
<b>Figure 12</b> : Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Selle Rivière .....	54
<b>Figure 13</b> : Localisation des principales industries présentes dans le bassin versant de la Selle Rivière (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie). ....	55
<b>Figure 14</b> : Sites de prélèvement, de déploiement des échantillonneurs passifs et de la mise en place des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Le point 1 représente la source de la Selle Rivière. ....	60
<b>Figure 15</b> : Schéma hydraulique des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie .....	61
<b>Figure 16</b> : Schéma de montage d'un piston DGT.....	64
<b>Figure 17</b> : Chaîne de préparation du gel diffusif.....	65
<b>Figure 18</b> : Chaîne de préparation des résines Chelex et Metsorb.....	66
<b>Figure 19</b> : Schéma de montage du dispositif POCIS. ....	68
<b>Figure 20</b> : Illustration de la structure des données du modèle ACP.....	73
<b>Figure 21</b> : Transitions électroniques mises en jeu dans l'émission de fluorescence.....	74

<b>Figure 22</b> : Exemple d'une MEEF contenant les raies Rayleigh et Raman de premier et second ordres. .....	75
<b>Figure 23</b> : Principe général de la décomposition des MEEF en composantes par l'analyse PARAFAC. .....	77
<b>Figure 24</b> : a) Diagramme de contour d'une MEEF contenant les raies de diffusion Rayleigh et Raman b) diagramme de contour d'une MEEF corrigée. ....	78
<b>Figure 25</b> : Exemple d'une MEEF d'un échantillon aberrant (outlier).....	78
<b>Figure 26</b> : Exemple d'échantillons aberrants (Echantillon N°29 et 38). ....	79
<b>Figure 27</b> : Evolution du débit de la Selle Rivière : a) débit moyen annuel entre 1983 et 2017 et b) débit moyen mensuel de 1983 à 2017, 2016 et 2017 (Source : Données de la banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain). ....	86
<b>Figure 28</b> : Chroniques piézométriques et débitométriques disponibles pour le bassin versant Selle - Escaut [Figure modifiée du rapport final de Pickaert et Quide (2011)]. ....	87
<b>Figure 29</b> : Evolution du débit moyen entre mai et juin 2016 le long de la Selle Rivière (Source : Données Agence de l'Eau Artois-Picardie), dans les Essarts et le Richemont, et les débits moyens des STEU mesurés en mars 2017.....	87
<b>Figure 30</b> : Evolution des paramètres généraux le long de la Selle Rivière en avril et octobre 2016 : a) Température de l'eau ; b) pH ; c) taux de saturation en oxygène dissous ; d) carbone organique dissous (COD) et e) conductivité. Le trait plein de couleur verte représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits pointillés représentent les valeurs minimum et maximum dans les eaux souterraines. ....	89
<b>Figure 31</b> : Evolution des nutriments le long de la Selle Rivière, d'amont à l'aval en avril et octobre 2016 : a) nitrates et b) phosphates. Le trait plein de couleur verte représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits en pointillés verts représentent les valeurs minimum et maximum dans les eaux souterraines. Le trait plein de couleur bleue représente la valeur moyenne et les traits en pointillés bleus représentent les valeurs minimum et maximum mesurées par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. ....	92
<b>Figure 32</b> : Evolution des nitrates dans les eaux souterraines du bassin versant de la Selle de 1978 à 2017 (Source des données : Agence de l'Eau Artois-Picardie).....	93
<b>Figure 33</b> : Evolution des métaux majeurs le long de la Selle Rivière en février, avril et octobre 2016 : a) le calcium ; b) potassium ; c) magnésium ; d) sodium et e) strontium. Le trait plein de couleur verte	

représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits en pointillés verts représentent les concentrations minimum et maximum enregistrées dans les eaux souterraines.....	97
<b>Figure 34</b> : Flux de potassium et de sodium en fonction du nombre d'habitant dans le bassin versant de la Selle Rivière. ....	98
<b>Figure 35</b> : Evolution des métaux traces le long de la Selle Rivière en février, avril et octobre 2016 : a) le cuivre ; b) zinc ; c) plomb ; d) nickel ; e) chrome ; f) arsenic ; g) fer ; h) manganèse ; i) vanadium et j) gadolinium. Le trait plein de couleur verte représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits en pointillés verts représentent les concentrations minimum et maximum enregistrées dans les eaux souterraines. ....	101
<b>Figure 36</b> : Evolution des teneurs en Cu, Ni, Zn, Pb et Gd mesurées par DGT le long de la Selle Rivière en avril et en octobre 2016. ....	107
<b>Figure 37</b> : Dynamique des teneurs en métaux (en log 10) enregistrée au point de prélèvement à Neuville (17 km) du 30 juin 2016 au 22 juillet 2016, avec des teneurs minimales le 30 juin et le 12 juillet. Les astérisques représentent les valeurs en dessous des limites de quantification.....	108
<b>Figure 38</b> : Localisation des 8 stations considérées pour le calcul des apports en contaminants le long de la Selle Rivière. ....	116
<b>Figure 39</b> : Distribution des contributions en COD, phosphates, potassium, sodium, vanadium, zinc, gadolinium, caféine, carbamazépine et diclofénac.....	119
<b>Figure 40</b> : Map of the River Selle catchment (northern France) showing the main towns (black circles), the Cateau-Cambrésis wastewater treatment plant (blue circle), the 2 high-frequency monitoring stations (red circles), the 2 main identified sources (green dots) and the hydrometric station (red star) at the downstream of the river. ....	129
<b>Figure 41</b> : Time series plots of the different parameters measured during the high-frequency monitoring at Station 1 (black line) and Station 2 (red line): a) rainfall; b) river flow; c) water temperature; d) dissolved oxygen (O <sub>2</sub> ); e) pH; f) conductivity; g) turbidity; h) total organic carbon (TOC); i) phosphates (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ); j) nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ). ....	134
<b>Figure 42</b> : River flow at Station 1 (black line) and Station 2 (red line) throughout the high-frequency monitoring programme. Each storm event is numbered in ascending order according to the date of the storm event. The 2 insets display the major clockwise hysteresis loops of nitrate (to the left) and conductivity (to the right) during the storm event 6 at Station 2.....	136
<b>Figure 43</b> : The scores and loading plots of the PCA models built using the high-frequency monitoring dataset of Station 1 and 2: a) scores plot of PC1 for Station 1; b) loading plot of PC1 for Station 1; c)	

scores plot of PC2 for Station 1; d) loading plot of PC2 for Station 1; e) scores plot of PC1 for Station 2; f) loading plot of PC1 for Station 2; g) scores plot of PC2 for Station 2; h) loading plot of PC2 for Station 2. ....	138
<b>Figure 44</b> : Monthly average flow in the River Selle for the year 1983 to 2016 (light grey) and for the year 2016 (dark grey). ....	145
<b>Figure 45</b> : L'emplacement des massifs de fluorescence B, T, A, M et C sur une MEEF. ....	150
<b>Figure 46</b> : Evolution des indices de fluorescence dans les échantillons d'eau de surface (bleu) et les effluents en sortie de STEU (rouge), de l'amont (0 km) vers l'aval (46 km) de la Selle Rivière, pour les quatre campagnes de mesures. ....	155
<b>Figure 47</b> : a) Spectre d'excitation de fluorescence ( $\lambda_{em} = 475$ nm) et ; b) Spectre d'émission de fluorescence ( $\lambda_{ex} = 275$ nm) d'un échantillon de la Selle Rivière (bleu), d'un effluent en sortie de STEU (rouge) et d'un échantillon d'eau souterraine (vert). ....	156
<b>Figure 48</b> : Allure des spectres d'émission des 4 composantes modélisés du sous-groupe 1 et 2 après le split-half analysis. ....	157
<b>Figure 49</b> : MEEF des 4 composantes (C1, C2, C3 et C4) du modèle obtenu avec PARAFAC.....	158
<b>Figure 50</b> : Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des 4 composantes (C1, C2, C3 et C4) du modèle PARAFAC. ....	159
<b>Figure 51</b> : Comparaison des matrices de fluorescence de différente nature ; a) exemple d'une matrice de fluorescence avec l'emplacement des différentes composantes de fluorescence ; matrice de fluorescence b) d'un échantillon d'eau souterraine ; c) d'un échantillon d'eau de surface et ; d) d'un effluent en sortie de STEU.....	161
<b>Figure 52</b> : Evolution des concentrations spectrales des composantes C1, C2, C3 et C4 (normalisées à 1 mg L <sup>-1</sup> de COD) d'amont en aval de la Selle Rivière, dans les effluents STEU et dans les eaux souterraines lors des diverses campagnes de mesures. ....	163
<b>Figure 53</b> : (a) Proportions des composantes C1, C4, C3 et C4 et b) variation de la composition de la MOD sur l'ensemble des échantillons d'eau souterraine, d'eau de surface et des effluents en sortie de STEU.....	164
<b>Figure 54</b> : Evolution de la proportion des composantes PARAFAC le long de la Selle Rivière lors de la campagne de mars 2017, avec l'emplacement de la position des 4 STEU le long de la rivière.....	166
<b>Figure 55</b> : Illustration des apports des stations d'épuration lors de la campagne de mars 2017. ....	167

<b>Figure 56</b> : Evolution des concentrations spectrales des composantes PARAFAC non normalisées d'amont en aval de la Selle Rivière, dans les effluents STEU et dans les eaux souterraines lors des diverses campagnes de mesures.....	169
<b>Figure 57</b> : Evolution des concentrations spectrales des composantes PARAFAC non normalisées d'amont en aval de la Selle Rivière et dans les eaux souterraines lors des diverses campagnes de mesures.....	170
<b>Figure 58</b> : Variation des concentrations spectrales moyennes des composantes C1, C2, C3 et C4 dans les eaux de surface lors des diverses campagnes de mesures.....	171
<b>Figure 59</b> : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales normalisées (1 mg L <sup>-1</sup> COD) des quatre composantes PARAFAC de l'ensemble des échantillons : a) diagramme des scores ; b) diagramme des loadings sur l'axe PC 1 et c) diagramme des loadings sur l'axe PC 2. ....	173
<b>Figure 60</b> : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales normalisées (1 mg L <sup>-1</sup> COD) des quatre composantes PARAFAC des échantillons d'eau de surface. Diagramme des scores et loadings de l'axe : a) PC 1 ; b) PC 2 et c) PC 3. ....	174
<b>Figure 61</b> : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales non-normalisées des quatre composantes PARAFAC des échantillons d'eau de surface. Diagramme des scores et loadings de l'axe : a) PC 1 et b) PC 2.....	175
<b>Figure 62</b> : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales normalisées (1 mg L <sup>-1</sup> COD) des quatre composantes PARAFAC, des concentrations en nitrates et gadolinium des échantillons d'eau de surface. Diagramme des scores et loadings de l'axe : a) PC 1 ; b) PC 2 et c) PC 3. ....	177
<b>Figure 63</b> : MEEF des différentes sources d'eaux souterraines sur la Selle Rivière. ....	215

### Liste des tableaux

<b>Tableau 1</b> : Classification des eaux résiduaires par grande branche industrielle avec l'origine des effluents polluants et de leurs caractéristiques principales [Boeglin et Roubaty (2007)]. ....	35
<b>Tableau 2</b> : Liste de traceurs potentiels selon le type de rejet.....	37
<b>Tableau 3</b> : Débits moyens interannuels relevés sur la Selle.....	53
<b>Tableau 4</b> : Liste des industries présentes sur le bassin versant de la Selle et leurs activités principales.....	56

<b>Tableau 5</b> : Les quatre principales stations de traitement des eaux usées (STEU) le long de la Selle Rivière.....	56
<b>Tableau 6</b> : Organisation des campagnes de suivi et de prélèvements sur la Selle Rivière en 2016, 2017 et 2018.....	58
<b>Tableau 7</b> : Caractéristiques des sondes de terrain.....	63
<b>Tableau 8</b> : Coefficients de diffusion à 25°C reportés dans la littérature et utilisés pour cette thèse. [Références : <sup>(1)</sup> Davison (2016) ; <sup>(2)</sup> Yuan et al. (2018)].....	65
<b>Tableau 9</b> : Composés organiques analysés dans la Selle Rivière avec le dispositif POCIS et les limites de quantification de l'appareillage de chaque composé. ....	70
<b>Tableau 10</b> : Données des paramètres généraux mesurés dans la Selle Rivière en avril 2016 et en octobre 2016 et dans les eaux souterraines de mai à juillet 2016.....	90
<b>Tableau 11</b> : Valeurs des coefficients de corrélation de Pearson entre les paramètres généraux dans la Selle Rivière (R critique = 0,50).....	90
<b>Tableau 12</b> : Valeurs limites des paramètres physico-chimiques généraux des classes d'état écologique des cours d'eaux définies par la DCE.....	90
<b>Tableau 13</b> : Récapitulatif des concentrations des métaux majeurs (en mg L <sup>-1</sup> ) et traces (en µg L <sup>-1</sup> ) mesurées dans la Selle Rivière lors des campagnes de mesures en février, avril et octobre 2016. ....	102
<b>Tableau 14</b> : Les normes de qualité environnementale (NQE-MA) des polluants spécifiques (Zn, As, Cu et Cr) et d'autres polluants (Pb, Ni et Cd) définissant respectivement l'état écologique et chimique des cours d'eau selon la DCE.....	102
<b>Tableau 15</b> : Valeurs des coefficients de corrélation de Pearson entre les métaux majeurs et traces dans la Selle Rivière (R critique = 0,41). ....	104
<b>Tableau 16</b> : Moyennes, minimums et maximums des teneurs en métaux (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb et Gd) mesurées par DGT sur la Selle lors des campagnes de profils en long pour l'année 2016. NQE-MA de Cu et Zn pour l'état écologique et NQE-MA de Ni, Pb et Cd pour l'état chimique dans les eaux douces de surface du bassin Artois-Picardie. Sont représentées également les moyennes des teneurs en métaux totaux pour l'année 2016.....	105
<b>Tableau 17</b> : Résultats des calculs de spéciation du Zn, Ni, Pb et Cu dans la Selle Rivière.....	106
<b>Tableau 18</b> : Concentrations en Cu, Ni, Zn, Cd, Pb et Gd mesurées par DGT-Chelex du 30 juin au 22 juillet 2016.....	109

<b>Tableau 19</b> : Concentrations moyennes des produits phytosanitaires et des traceurs de contamination urbaine enregistrées dans la Selle Rivière pour les eaux de surface [échantillonnages ponctuels et passif (POCIS)] et pour les eaux souterraines (échantillonnages ponctuels uniquement). .....	111
<b>Tableau 20</b> : Récapitulatif des composés organiques analysés dans la Selle Rivière selon le type de pollution et leur source éventuelle. ....	114
<b>Tableau 21</b> : Récapitulatif des concentrations et des débits utilisés pour le bilan massique. ....	118
<b>Tableau 22</b> : Flux calculé dans la nappe, en aval de la Selle Rivière, dans les STEU et les affluents. .	118
<b>Table 23</b> : Physico-chemical parameters measured by the Artois-Picardy Water Agency from May to August 2016 at Source 1 (Molain) and Source 2 (Neuvilly).....	132
<b>Table 24</b> : Summary of the high-frequency data collected from May to August 2016 at Station 1 and 2 during dry weather and storm events. Several values were coloured according to the threshold values assigned by the Water Framework Directive for the water quality status (see Supporting Information). Blue: high; green: good; yellow: moderate; orange: poor; and red: bad. ....	135
<b>Table 25</b> : Summary of the hysteresis indexes ( $HI_{mid}$ ) and trajectories for nitrates and conductivity observed in the River Selle between May and August 2016. ....	137
<b>Table 26</b> : Threshold values of the water quality status assigned by the Water Framework Directive for the following parameters: dissolved oxygen, pH; dissolved organic carbon (DOC), phosphates and nitrates. ....	145
<b>Tableau 27</b> : Longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) et d'émission ( $\lambda_{em}$ ) des principaux pics de fluorescence d'après la nomenclature établie par Coble (1996). ....	150
<b>Tableau 28</b> : Composantes de fluorescence d'intérêts avec leurs couples de longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) et d'émission ( $\lambda_{em}$ ) et leur type de source. Adapté de Coble et al. (2014). ....	151
<b>Tableau 29</b> : Pourcentages de similarité en émission et en excitation pour chaque composante entre les 2 sous-groupes utilisés pour le split-half analysis.....	158
<b>Tableau 30</b> : Comparaison des longueurs d'onde d'excitation et d'émission des maximas d'intensité de fluorescence des 4 composantes PARAFAC avec celles de la littérature et de la base de données OpenFluor.....	160
<b>Tableau 31</b> : Liste des points de prélèvement sur la Selle Rivière .....	213
<b>Tableau 32</b> : Caractéristiques des évènements pluvieux à Saint Souplet et Neuvilly.....	214





## Introduction générale

La surveillance, la connaissance et la protection des milieux aquatiques continentaux est aujourd'hui une exigence croissante aux niveaux international, national et local. Les différentes ressources en eau peuvent en effet être vulnérables vis-à-vis des pollutions diffuses et ponctuelles, au sein desquelles s'affichent des problématiques importantes de biodiversité. Par ailleurs, cette ressource est aussi vitale pour l'homme et, dans un contexte de changement climatique, où la raréfaction de l'eau douce sera pour certaines parties du monde un état de fait, il devient encore plus urgent de la protéger.

Au niveau européen, les premières politiques visant à protéger les masses d'eau datent des années 1970 (convention d'Oslo en 1972, puis de Paris en 1974). En 2000, l'Europe se dote d'une Directive Cadre sur l'Eau (EU, 2000) qui a depuis été complétée par de nombreuses directives filles et directives associées (2008/105/CE et 2013/39/EU sur les Normes de Qualité Environnementales ; 2014/80/UE sur les eaux souterraines, 2008/56/CE sur la Stratégie du Milieu Marin...). Ces directives ont été transposées en droit français à partir de 2004 et ont comme principaux objectifs : (i) une gestion de la ressource en eau par bassin ; (ii) l'atteinte du bon état pour chaque masse d'eau, ou à défaut pour les masses d'eau fortement modifiées, l'atteinte du bon potentiel ; (iii) l'établissement d'un calendrier prévisionnel des objectifs à atteindre ; (iv) l'analyse économique de cette gestion ; et enfin (v) la consultation des usagers. La planification, l'organisation du suivi des masses d'eau, ainsi que la mise en place et l'utilisation des grilles d'état ont été synthétisés précédemment (Ivanovsky, 2016). Cependant, les mises en œuvre des directives sont en perpétuelles évolutions et plusieurs points mériteront d'être réactualisés au cours de ce travail.

A l'échelle d'un bassin hydrographique, les systèmes aquatiques sont divisés en « masses d'eau », au niveau desquelles des stations de mesure sont définies par l'Agence de l'Eau, la DREAL et l'AFB, puis validées par un Arrêté Préfectoral. Sur ces différentes stations, un suivi régulier est entrepris avec un pas de temps d'au moins un mois. Ce suivi permet de cartographier l'état du bassin et de souligner les tronçons problématiques en risque de non atteinte du bon état chimique et écologique d'ici 2021 ou 2027. Cependant, cette cartographie a un but principalement réglementaire et elle ne permet pas de comprendre de façon approfondie le fonctionnement de chacune des rivières présentes dans le bassin. Les données historiques permettent en fait de ne faire ressortir que des tendances à long terme pour mettre en évidence d'éventuelles améliorations de qualité à l'échelle des stations. Il faut en outre faire attention aux valeurs des Normes de Qualités Environnementales (NQE) qui sont en constantes évolutions, et généralement à la baisse.

Aussi, pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes biogéochimiques dans les masses d'eau, l'Agence de l'Eau entreprend des études qu'elle confie à des bureaux d'étude ou qu'elle mène avec des institutions partenaires. C'est dans ce contexte que le projet sur la rivière de la Selle a été élaboré entre l'Agence de l'Eau Artois-Picardie et l'UMR LASIR (Université de Lille). Au vu des derniers résultats des campagnes de mesures, cette rivière est classée en état écologique médiocre essentiellement dû aux invertébrés et dans une moindre mesure aux diatomées, et en non atteinte du bon état chimique principalement dû aux HAP. Moyennant des actions pertinentes, le bon état global pourrait être atteint d'ici 2027 (AEAP, 2016). L'Agence de l'Eau Artois-Picardie s'est donc donnée les moyens d'y arriver en réalisant une vaste d'étude pression/impact avec une étude bibliographique d'envergure et des campagnes de mesures multi-échelles pensées et réalisées en partenariat avec le LASIR dans le cadre de cette thèse de doctorat.

L'approche générale de ce travail se base sur l'utilisation de « traceurs » qui vont pouvoir être utilisés comme des indicateurs de sources et/ou de mécanismes biogéochimiques. Il peut s'agir de paramètres physico-chimiques, d'espèces inorganiques (métaux, sels nutritifs...) et de molécules organiques (médicaments, matière organique naturelle, produits phytosanitaires...). Chaque espèce peut être associée à une ou plusieurs sources, diffuses et/ou ponctuelles, ce qui rend les interprétations délicates. D'où la nécessité d'avoir recours à plusieurs traceurs pour tenter de recouper les informations et de rendre lisible le fonctionnement de la rivière. A cela s'ajoutent les variations de concentrations des traceurs dans l'espace et dans le temps qui ont de multiples origines (évolutions météorologiques, réactions biogéochimiques au sein de la rivière, variations de l'intensité des pressions...).

A plus long terme, c'est-à-dire pour les décennies à venir, le changement climatique aura également un impact sur le comportement hydrologique des masses d'eau en région, ainsi que sur leur fonctionnement biogéochimique et donc sur leur qualité. En se basant sur les suivis actuels réalisés au cours de cette thèse, nous proposerons également des éléments réponse qualitatifs sur la probable évolution de la qualité de la Selle Rivière à partir des hypothèses émises au travers du rapport Explore 2070 (AEAP, 2008; Carroget et al., 2017).

Ce document est divisé en cinq chapitres qui s'organisent comme suit :

Le **premier chapitre** de ce manuscrit synthétise les différentes pressions anthropiques sur les masses d'eau continentales en général et leur caractérisation à l'aide de traceurs. Ces pressions sont ensuite discutées dans un contexte de changement climatique.

Le **deuxième chapitre** présente le bassin versant de la Selle Rivière et la stratégie d'échantillonnage adoptée. Le matériel, les méthodes analytiques, les appareillages et enfin le traitement des données y sont également détaillés.

Le **troisième chapitre** a trait au fonctionnement général de la Selle Rivière au travers l'étude de paramètres généraux et de contaminants inorganiques (métaux et sels nutritifs) et organiques (produits phytosanitaires et quelques médicaments). Ce travail se base essentiellement sur des prélèvements ponctuels et intégrés (à l'aide d'échantillonneurs passifs) réalisés le long de la rivière Selle, de sa source principale jusqu'à la confluence avec le canal de l'Escaut. Ce chapitre inclut également un paragraphe sur les apports issus des deux principaux affluents (les Essarts et le Richemont) et les quatre principales stations d'épuration que sont de l'amont vers l'aval : Le Cateau-Cambrésis, Solesmes, Saulzoir et Noyelles sur Selle.

Le **quatrième chapitre** écrit en anglais sous forme d'une publication (soumise dans le journal « Science of the Total Environment ») s'intéresse davantage à la dynamique de fonctionnement de la rivière grâce à l'étude des données haute fréquence enregistrées par les stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie en amont et en aval du Cateau-Cambrésis. Le traitement de ces données (paramètres physico-chimiques et nutriments) a permis d'obtenir un éclairage original sur l'évolution de ces différents paramètres dans la Selle Rivière selon les conditions météorologiques et d'appréhender au moins qualitativement l'impact de l'agglomération de la ville du Cateau-Cambrésis sur la qualité de l'eau. Par ailleurs, ces résultats ont également servi à proposer des pistes d'évolution de la qualité de l'eau de la rivière dans le contexte du changement climatique sur la base des hypothèses formulées par le rapport du projet Explore 2070.

Enfin, le **cinquième chapitre** est une étude exploratoire sur la composition de la matière organique dissoute fluorescente le long de la Selle Rivière. Si actuellement, la réglementation n'impose qu'une mesure de concentration du carbone organique dissous (COD), il apparaît cependant urgent de pouvoir mieux qualifier cette matière organique d'origine allochtone et/ou autochtone, au moins en deux grands groupes que sont les substances humiques et les substances de type protéiniques. Cette approche permettra aussi d'utiliser la matière organique comme un traceur des apports de carbone organique à la rivière et à plus long terme, de pouvoir réaliser des suivis en continu par fluorescence pour aller plus loin dans la dynamique du comportement de la matière organique dissoute (MOD) dans les rivières.



# Chapitre I

---

Pressions sur les masses d'eau continentales dans un  
contexte de changement climatique



## **I.1 Introduction**

Constitué de différents compartiments interdépendants (eau, sédiment, sol, atmosphère), un écosystème aquatique est considéré comme une unité de l'environnement dans laquelle sont entretenus grâce à la lumière du soleil une communauté biologique (production, consommation et décomposition des organismes vivants), ainsi que les cycles des substances nécessaires à la vie. On peut distinguer trois principaux types de cycles biogéochimiques : (i) le cycle de l'eau ; (ii) le cycle des éléments à phase gazeuse prédominante (carbone, oxygène, azote) ; et (iii) le cycle des éléments à phase sédimentaire prédominante (phosphore, soufre, etc.). Ces derniers sont régulés par un ensemble complexe de processus chimiques, biologiques, géologiques et physiques (Sigg et al., 2014).

Toute substance rejetée dans l'environnement, d'origine naturelle ou anthropique, se répartit entre les différents réservoirs de l'environnement (sol, eau de surface, eau souterraine, sédiment, biomasse, atmosphère). Les substances émises dans les eaux peuvent s'accumuler dans les organismes ou dans les sédiments. Ces substances peuvent également s'infiltrer dans les eaux souterraines. Les substances émises dans l'atmosphère lors de la combustion des énergies fossiles ou lors de processus industriels se retrouvent dans les eaux de surface par retombées atmosphériques sèches ou humides. Quant aux substances répandues sur les sols, par exemple celles utilisées dans l'agriculture, elles peuvent être transférées vers les eaux par érosion/lessivage durant les événements pluvieux. Par ailleurs, dans un contexte de changement climatique, les pressions actuelles sont susceptibles d'évoluer en intensité et le fonctionnement global des écosystèmes aquatiques en sera impacté. Par exemple, l'intensification des pluies extrêmes pourrait entraîner un lessivage encore plus important des sols et par conséquent, une augmentation des apports de polluants d'origine terrigène dans la colonne d'eau.

## **I.2 Pressions anthropiques sur les cours d'eau**

Avec l'augmentation de la population, l'urbanisation croissante, l'industrialisation, et l'intensification de l'agriculture, les usages de l'eau au niveau mondial se sont multipliés au cours du XX<sup>ème</sup> siècle et sa consommation a connu une augmentation. De 1900 à 1995, la consommation mondiale de l'eau est en effet passée de 300 km<sup>3</sup> à 2100 km<sup>3</sup> (Cosgrove et Rijsberman, 2000). Ce développement s'est accompagné d'un inévitable accroissement des rejets agricoles, urbains et industriels, qui au fil du temps, ont augmenté les taux de pollution des milieux aquatiques (CNRS, 2018). Cependant, la prise de conscience de la dégradation parfois extrême des cours d'eau a permis depuis une trentaine d'années d'élaborer des lois sur l'eau pour la reconquête des milieux aquatiques (Ivanovsky, 2016).

La pollution d'un milieu aquatique peut avoir des origines diverses mais elle est généralement classée en deux grandes catégories de pollution : ponctuelle et diffuse. Les pollutions ponctuelles sont celles provenant d'une source unique et facilement identifiable, avec des concentrations à la source relativement constantes (Chokmani et Gallichand, 1997; Salvetti et al., 2006). A contrario, les pollutions diffuses sont celles dont les sources sont difficilement identifiables et estimables car elles proviennent de différentes sources en termes d'espace et de temps (Zgheib, 2009). Ces rejets dépendent de l'occupation des sols (Chokmani et Gallichand, 1997; Salvetti et al., 2006), des échanges avec la nappe phréatique (Bowes et al., 2015), mais aussi des retombées atmosphériques (Chokmani et Gallichand, 1997; Salvetti et al., 2006). Les pollutions diffuses sont intimement liées au cycle hydrologique du cours d'eau, notamment aux événements pluvieux (Salvetti et al., 2006). A titre d'exemple, on peut citer la pollution des cours d'eau du bassin Artois-Picardie par les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) qui proviennent de nombreuses activités de combustion passées (centrales thermiques au charbon, usines métallurgiques) et encore d'actualité (principalement les transports...). Ces substances très rémanentes dégradent la qualité chimique d'environ 75 % des masses d'eau (AEAP, 2016).

L'origine des pollutions, ainsi que les activités qui y sont liées, peuvent aussi être un critère de classement des différents types de pollution. On distingue généralement 3 grandes catégories que sont les activités agricoles, urbaines et industrielles. La Figure 1 résume ces trois types de pollution ainsi que leurs voies d'entrées dans le milieu aquatique.

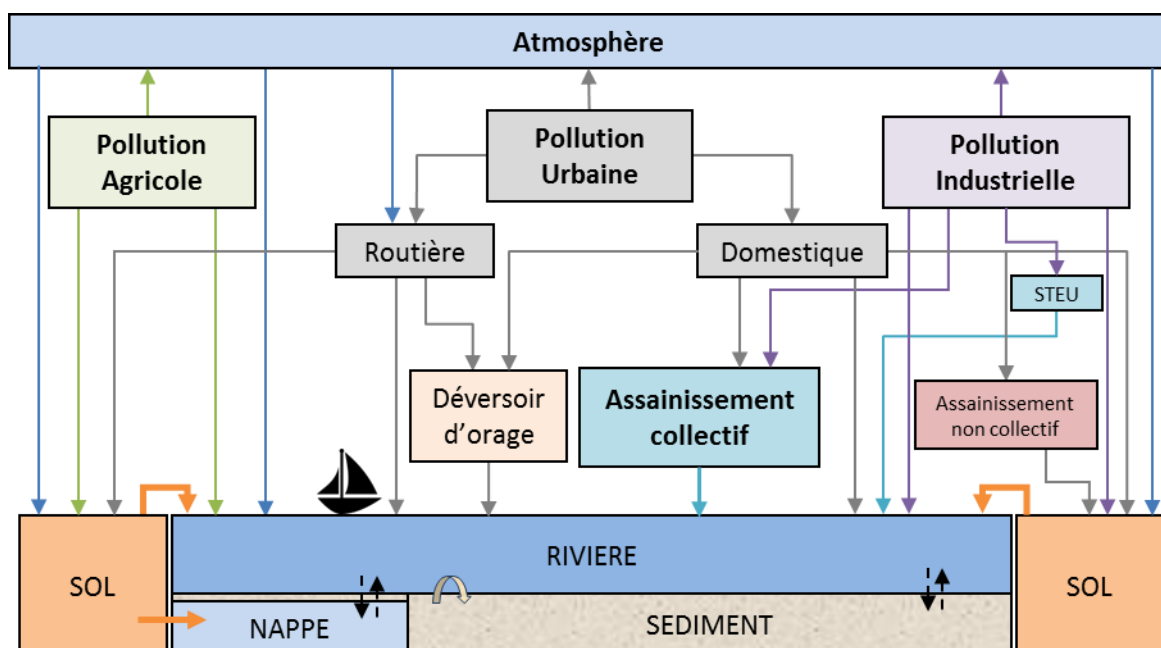


Figure 1 : Principaux types et voies d'entrée de pollutions dans un cours d'eau.



### I.2.1 Pollution agricole

Au début des années 1950, la « révolution verte » a rapidement modernisé et intensifié l'agriculture afin d'augmenter la production agricole mondiale, notamment avec l'utilisation accrue d'engrais minéraux et de produits phytosanitaires. Selon une étude du service statistique du ministère français en charge de l'agriculture (Agreste, 2014), 51 % des surfaces totales de la métropole sont dominés par les activités agricoles. Cette pression n'est pas sans conséquence pour le milieu aquatique car lors de forts évènements pluvieux, le lessivage des terres arables artificiellement fertilisées entraîne dans les masses d'eau de surface et souterraines une augmentation en nitrates et phosphates issus d'engrais minéraux (Matson et al., 1997), mais également en matières en suspension. Cet enrichissement en nutriments perturbe les équilibres biogéochimiques régissant les écosystèmes en aggravant la prolifération de la biomasse algale (Minaudo, 2015). Ce phénomène indésirable, l'eutrophisation, s'est rapidement répandu dans le monde depuis 1950, dans les lacs, les rivières, les estuaires et les écosystèmes marins côtiers (Smith, 2003). Quant aux produits phytosanitaires, les principales substances actives retrouvées dans les masses d'eau superficielles françaises selon le SOeS (Service de l'Observation et des Statistiques) sont le glyphosate, l'AMPA (produit de dégradation du glyphosate), le métolachlore, l'isoproturon, l'atrazine (interdit en 2003), le déséthylatrazine (produit de dégradation de l'atrazine), et le diuron [interdit en 2008 ; (SoeS, 2011)]. La contamination par les produits phytosanitaires est l'un des facteurs limitants pour l'atteinte du bon état des masses d'eaux, dont les objectifs sont fixés par la DCE.

Toutefois, plusieurs actions ont été mises en place depuis quelques années afin de réduire la pollution diffuse d'origine agricole. En 1991, la directive européenne 91/676/CEE dite Nitrates a eu pour objectif de réduire l'apport en nitrates. En France, elle se traduit par la définition de zones vulnérables où sont imposées des pratiques agricoles particulières pour limiter les risques de pollution (le programme d'action). Environ 68 % de la surface agricole de la France est classée en zone vulnérable (Lallouette et al., 2016). Au niveau local, depuis 1994, l'Agence de l'Eau Artois-Picardie a mis en place un Programme de Maitrise des Pollutions d'origine Agricole (PMPOA 1 et 2) aidant les agriculteurs du bassin à se mettre aux normes. Dans le bassin Artois-Picardie, la mise en place de la directive nitrate ne s'est pas encore concrétisée par une amélioration de la qualité de l'eau : on observe en effet des teneurs relativement stables depuis les années 90' dans les eaux de surface et une légère augmentation des concentrations dans les eaux souterraines. A titre d'exemple, pour la période 2013-2016, 85 communes du bassin ne sont plus classées en zone vulnérable mais 60 nouvelles communes y ont été classées (DREAL, 2018).

En ce qui concerne l'utilisation des produits phytosanitaires, le plan Ecophyto I, initié en 2008 suite au Grenelle de l'environnement, a eu pour objectif de réduire leur utilisation de 50 % dans un délai

de 10 ans si possible (Directive Européenne 2009/128). Entre 2009 et 2014, les premiers résultats du réseau de fermes pilotes dit réseau DEPHY ont conforté la possibilité de combiner la réduction de la dépendance aux produits phytosanitaires et la performance économique des exploitations. Cependant, si un léger recul dans la vente des produits phytosanitaires a été enregistré entre 2014 et 2015 (-2,7 %), une augmentation de 4,2 % a été constatée entre les périodes 2012-2014 et 2013-2015 (DRAAF, 2018). Depuis 2015, le plan Ecophyto II réaffirme un objectif de diminution du recours aux produits phytosanitaires de 50 %, mais en deux temps : une réduction de 25 % d'ici 2020 reposant sur l'optimisation des systèmes de production et une réduction supplémentaire de 25 % à l'horizon 2025, atteinte grâce à des mutations plus profondes.

Les rejets agricoles peuvent également contribuer à l'apport en micropolluants métalliques dans les milieux aquatiques. En effet, les produits phytosanitaires inorganiques (par exemple la bouillie bordelaise) ainsi que les boues de stations d'épuration valorisées en agriculture sont des sources de zinc, de cuivre, d'arsenic... (INERIS, 2014). Les teneurs limites en éléments-traces dans les boues de stations d'épurations destinées à l'épandage sur les sols agricoles sont toutefois fixées par l'arrêté du 08/01/98. Enfin, les exploitations d'élevages ainsi que leurs effluents ont fait l'objet de deux plans de maîtrise des pollutions d'origine agricole (PMPOA) initiés en 1993 et 2001 pour diminuer notamment les apports de nitrates dans le milieu naturel et par voie de conséquences d'autres micropolluants comme les médicaments à usage vétérinaire, en particulier les antibiotiques (Kümmerer, 2009).

L'introduction de toutes ces substances issues de la pollution agricole dans les cours d'eau s'accompagne également de matières particulières liées à l'érosion des sols, très importante dans le cas des cultures intensives. Si elles ne sont généralement pas toxiques, ces MES (Matières en Suspension) détériorent néanmoins la qualité des masses d'eau en réduisant la clarté de l'eau et en colmatant les habitats.

### **1.2.2 Pollution urbaine**

En milieu urbain, trois grandes pressions sont reconnues pour leurs impacts importants sur la qualité des cours d'eau : il s'agit des eaux usées, du trafic notamment routier et du lessivage des sols imperméabilisés. Dans le bassin Artois-Picardie, les eaux usées sont traitées par des systèmes d'assainissements collectifs dans 91 % des cas (AEAP, 2016). Néanmoins, le rejet de ces stations de traitement des eaux usées (STEU) dans le milieu aquatique, couplé à des fuites dans les réseaux d'assainissement amenant de façon ponctuelle des charges importantes en ammonium (Paul et Meyer, 2001) et à des rejets de systèmes d'assainissement non collectifs (ANC) comme les fosses septiques (Richards et al., 2016), sont des sources de pollution pour les cours d'eau. Dans le bassin, ces rejets sont d'autant plus critiques que la population y est dense et que les cours d'eau sont de

petite taille avec de faibles débits. Le cas de la Marque étudié précédemment au laboratoire a par exemple permis de montrer que le débit de la STEU de Villeneuve d'Ascq (traitant 150 000 EH) pouvait atteindre en période d'étiage 40 % du débit de la Marque rivière (Ivanovsky et al., 2016).

Le second type de pollution est lié au trafic, notamment routier. Les émissions de polluants peuvent être chroniques (émission des véhicules à moteur thermique, usure des pneus et des revêtements routiers), accidentelles, saisonnières et temporaires [pollution durant des phases de travaux ; (Durin, 2006)]. Les polluants peuvent alors atteindre le cours d'eau directement par lessivage des chaussées lors des pluies ou bien indirectement si les polluants transitent par l'atmosphère avant de se retrouver sur des sols qui seront par la suite lessivés. Ces retombées peuvent être sèches ou humides (Durand, 2003). Les retombées atmosphériques humides résultent du lessivage de l'atmosphère par les eaux de pluies météoriques entraînant ainsi les particules les plus fines. Les retombées atmosphériques sèches correspondent, quant à elles, aux particules plus grossières qui se déposent rapidement proches des lieux d'émission par temps sec (Garnaud et al., 1999). Les principaux polluants issus du trafic routier sont le cuivre, le plomb, le zinc, les hydrocarbures, les huiles et les HAP (Chambers et al., 2016; Davis et al., 2001; Jensen et al., 2011). Ces derniers proviennent de l'usure des garnitures de frein, des pneumatiques et des chaussées, de la corrosion des véhicules, des fuites de carburant et d'huile mais aussi des gaz d'échappement (Ladislav, 2011). A cela s'ajoute une pollution en sels dissous en période hivernal lors du salage des routes. En effet, le ruissellement entraîne au moins en partie ces sels vers une masse d'eau adjacente (Maltby et al., 1995) et cause l'augmentation de la salinité des milieux aquatiques (Cañedo-Argüelles et al., 2013; Herbert et al., 2015; Kelly et al., 2008). Une étude récente menée par Jones et al. (2017) montre que les sels issus du salage des routes diminuent les valeurs du pH du milieu (7,51 à 7,15) ainsi que l'abondance et la diversité du zooplancton ce qui permet au phytoplancton de davantage se développer. Bien que la baisse de pH ne soit pas expliquée dans l'article, il est probable qu'elle provienne de l'apport d'eau de pluie, plus acide que l'eau de rivière.

Le troisième type de pollution est lié au ruissellement pluvial sur les surfaces urbaines imperméabilisées (hors routes) produisant des flux de pollution vers les cours d'eau. L'enrichissement des eaux de ruissellement dépend fortement des surfaces rencontrées. La thèse de doctorat de Bressy (2010) a notamment fait un bilan très précis des sources de pollution en milieu urbain en couplant une synthèse bibliographique à l'étude d'un petit bassin versant en zone résidentielle située à Noisy le Grand (93). Elle a par exemple montré que les apports en zinc dans les eaux de ruissellement étaient très fortement liés aux matériaux de construction des bâtiments et que ces apports étaient principalement dissous.

Autre exemple, en sus des rejets agricoles, les sociétés d'autoroute, les sociétés ferroviaires, les sociétés d'entretien d'espaces verts, certains organismes privés (châteaux, golfs, hôpitaux...) et les particuliers, contribuent, à la pollution diffuse des nitrates et produits phytosanitaires dans le milieu aquatique. Une fois émis, ces composés s'accumulent à la surface des chaussées et des sols avant de rejoindre les cours d'eau par ruissellement direct ou via des déversoirs d'orage. Selon la mobilité des substances et des conditions physico-chimiques et hydrologiques, certaines substances se retrouveront majoritairement dans la colonne d'eau alors que d'autres comme les métaux ou les HAP seront piégés dans les particules et s'accumuleront dans les sédiments, notamment dans le bassin Artois-Picardie où les cours d'eau sont lenticques.

Afin de réduire la pollution d'origine urbaine, de nombreuses actions sont mises en œuvre. Par exemple, depuis le 01 janvier 2017, la loi dite « loi Labbé » interdit aux personnes publiques l'utilisation des produits phytosanitaires dans les espaces verts, forêts, promenades et voiries. L'article 68 de la loi n°2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte étend ces restrictions d'utilisation aux voiries et avance la date d'entrée d'application au 1er janvier 2017 pour les collectivités et autres acteurs publics.

### **I.2.3 Pollution industrielle**

La pollution liée aux activités industrielles peut se faire par voie atmosphérique (poussières, gaz...), directement lors de la manutention des matières premières (par exemple le déchargement de minerais sur des quais), d'accidents (comme des fuites de réservoirs) ou par rejet des eaux de procédés, utilisées dans des circuits de refroidissement, pour le lavage des sols et des machines ou dans les processus de fabrication. Les eaux résiduaires industrielles peuvent être soit raccordées aux réseaux d'assainissements collectifs, avec un éventuel prétraitement de la part de l'industriel, soit être non raccordées. L'intégralité du traitement est alors effectuée par l'industriel avant rejet vers le milieu naturel. La nature des eaux résiduaires industrielles est très variable d'une industrie à l'autre. Boeglin et Roubaty (2007) ont proposé une classification de l'origine des principaux rejets polluants avec leurs principales caractéristiques selon les grandes branches industrielles (Tableau 1).

Outre les substances polluantes, les industries sont également à l'origine de pollution thermique. Elle résulte des rejets d'eaux à température trop élevée (eaux de refroidissement par exemple) qui influent à la fois sur la solubilité de l'oxygène et sur l'équilibre biologique du milieu. Ces rejets sont toutefois soumis au respect de l'arrêté du 17 juin 2014 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation. Il fixe notamment les conditions de rejet, les modalités de contrôle et les valeurs limites de rejet (compatibles avec les objectifs de qualité du

milieu récepteur). Par exemple, concernant la température et le pH, il impose une valeur seuil de 30°C et un pH compris entre 5,5 et 8,5 (9,5 s'il y a neutralisation alcaline).

Tableau 1 : Classification des eaux résiduaires par grande branche industrielle avec l'origine des effluents polluants et de leurs caractéristiques principales [Boeglin et Roubaty (2007)].

<b>Branches industrielles</b>	<b>Fabrications</b>	<b>Origine des principaux effluents polluants</b>	<b>Caractéristiques principales des rejets</b>
<b>Industrie textile</b>	Blanchisserie	Lavage de tissus	Teneur élevée en alcalinité et en matières organiques ; détergents
	Fabrication des fibres	Fibres synthétiques, viscoses, polyamides, polyesters, vinyliques	Présence de solvants, produits d'enzymage, colorants, eaux neutres chargées de matières organiques
<b>Industries agricoles et alimentaires</b>	Brasseries et distilleries	Trempage et pressage du grain, résidus de distillation d'alcools, condensats d'évaporation	Teneur élevée en matières organiques dissoutes contenant du sucre et de l'amidon fermenté
<b>Industries chimiques et de synthèse</b>	Colorants de synthèse	Colorants aniliques et nitrés	Eaux fortement acides, phénols, dérivés nitrés, DCO élevés
<b>Industries diverses</b>	Electronique	Traitement du verre. Élaboration des composants électroniques et des magnétites	Acides, acide fluorhydrique, chlorure ferrique, matières en suspension, fer, ferrites
	Industrie mécanique	Usinage, rectification, polissage, ponçage	Graisses, huiles, produits d'abrasion, huiles solubles, eaux neutres
	Traitement de surfaces métalliques	Décapage, phosphatation, revêtements électrolytiques, anodisation, peinture, électrophorèse	Eaux acides ou alcalines, chromates, cyanurées, fluorées, chargées de produits d'attaque, (Fe, Cu, Al,) pigments, tensio-actifs

### **I.3 Caractérisation des pressions à l'aide de traceurs**

Les voies d'entrée des polluants dans l'écosystème aquatique peuvent être multiples, en particulier pour certains micropolluants métalliques comme le zinc. L'apport de ce métal peut provenir de la pollution agricole, au travers de l'épandage de boues de stations d'épuration (INERIS, 2014), du ruissellement pluvial sur les toitures ou les routes (Chambers et al., 2016; Davis et al., 2001; Jensen et

al., 2011), ou des rejets de stations d'épuration. La présence ubiquiste du zinc ne permet donc pas de caractériser spécifiquement la source principale de l'apport en zinc dans un cours d'eau. Le cas du zinc n'est pas isolé et de nombreux autres polluants ont une origine multi-source. Ainsi, est-il préférable d'avoir recours à plusieurs traceurs plus ou moins spécifiques pour discriminer les diverses pressions qui s'exercent sur un cours d'eau. Les critères de sélection d'un traceur incluent la spécificité de la source ainsi que la quantité utilisée et émise dans l'environnement. La concentration émise du traceur doit être suffisante afin de permettre sa détection après dilution dans l'environnement. Enfin le traceur doit être persistant à une échelle de temps à définir selon les besoins de l'étude (Buerge et al., 2009; Takada et al., 1997).

Dans la littérature, plusieurs substances semblent remplir ces critères. Le Tableau 2 présente quelques traceurs potentiels selon le type de rejet (agricole, urbain et industriel). Dans la suite de ce paragraphe et en relation avec les résultats issus de cette thèse, plusieurs exemples seront davantage détaillés : il s'agit du gadolinium, de la caféine et de la carbamazépine (tous trois provenant de pollutions urbaines), ainsi que de la nature de la matière organique naturelle.

### I.3.1 Gadolinium

Du fait de ses propriétés paramagnétiques, l'ion trivalent gadolinium  $Gd^{3+}$  est une espèce de choix pour la conception d'agents de contraste utilisés dans le milieu médical pour la technique d'imagerie à résonance magnétique (IRM). Cependant, les ions  $Gd^{3+}$  libres sont très toxiques. De ce fait, les ions  $Gd^{3+}$  administrés aux patients sont complexés à des chélatants (polyaminocarboxylates), les rendant plus stables et non-toxiques (Figure 2).

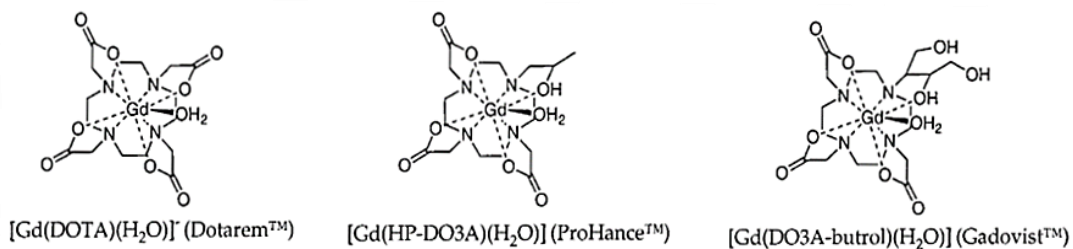


Figure 2 : Trois exemples de complexes Gd utilisés comme agents de contraste pour la technique IRM (Caravan et al., 1999).

Ces complexes organométalliques sont anioniques, polaires et solubles. Ils sont éliminés de manière naturelle dans le corps humain par les voies urinaires sans être métabolisés (Caravan et al., 1999). Les complexes à base de Gd se retrouvent alors dans les eaux usées et *in fine* dans le milieu naturel.

Tableau 2 : Liste de traceurs potentiels selon le type de rejet.

Rejet	Traceurs	Sources bibliographiques
<b>Agriculture</b>	Produits phytosanitaires	Blanchoud et al., 2007; Bucheli et al., 1998; Fauvelle et al., 2018; Loos et al., 2013; Pal et al., 2014; Wittmer et al., 2010; Ya et al., 2017
	Nitrates	Ogrinc et al., 2019; Pastén-Zapata et al., 2014; Plagnes et Bakalowicz, 2002
<b>Elevage</b>	Résidus médicamenteux vétérinaires (antibiotiques)	Carvalho et Santos, 2016; Kümmerer, 2009; Pal et al., 2014; Van Doorslaer et al., 2014
<b>Urbain</b>	Bore	Guinoiseau et al., 2018; Hasenmueller et Criss, 2013; Kot, 2009; Neal et al., 2010; Waggott, 1969
	Gadolinium	Bau et al., 2006; Bau et Dulski, 1996; Hatje et al., 2016; Knappe et al., 2005; Lawrence et Bariel, 2010; Loos et al., 2013; Möller et al., 2000; Rabiet et al., 2009; Verplanck et al., 2005
	Caféine	Bahlmann et al., 2012; Benotti et Brownawell, 2007; Bradley et al., 2007; Buerge et al., 2006, 2003; Chen et al., 2002; Hawker et al., 2011; Jekel et al., 2015; Kurissery et al., 2012; Loos et al., 2013; Nödler et al., 2014; Peeler et al., 2006; Silva et al., 2014; Standley et al., 2000
	Nicotine	Benotti et Brownawell, 2007; Bradley et al., 2007; Buerge et al., 2008
	Acésulfame	Buerge et al., 2011, 2009; Loos et al., 2013; Nödler et al., 2016; Pal et al., 2014; Schaidler et al., 2016; Scheurer et al., 2011; Van Stempvoort et al., 2011
	Résidus médicamenteux (ex : Carbamazépine)	Bahlmann et al., 2009; Celiz et al., 2009; Jekel et al., 2015; Kahle et al., 2009; Li et al., 2016; Loos et al., 2013; Pal et al., 2014; Scheytt et al., 2006; Zhang et al., 2008
	Soins corporels (ex : insectifuge ; protection solaire)	Ebele et al., 2017; Ellis, 2006; Kahle et al., 2009; Loos et al., 2013; Pal et al., 2014; Sui et al., 2015; Yang et al., 2017
<b>Industriel</b>	Selon l'activité	Berger et Schwarzbauer, 2016 ; Pal et al., 2014

En effet, Bau et Dulski (1996) ont mis en évidence les premières anomalies en gadolinium dans les eaux de surface. Plusieurs études menées par la suite sur les eaux de surfaces et sur des effluents de stations d'épuration ont confirmé des anomalies en gadolinium (Bau et al., 2006; Elbaz-Poulichet et al., 2002; Hatje et al., 2016; Knappe et al., 2005; Lawrence et Bariel, 2010; Möller et al., 2000; Rabiet et al., 2009; Verplanck et al., 2005). Ces travaux montrent qu'il n'y a pas de décomposition significative des complexes à base de Gd malgré un traitement en station d'épuration. Dans le milieu naturel, la demi-vie d'un de ces complexes, le gadopentétate ( $Gd-DTPA^{2-}$ ), a été estimée à plus de 100 jours par Holzbecher et al. (2005). Les complexes Gd seraient donc conservatifs à notre échelle d'observation, et le gadolinium pourrait être considéré comme un traceur pertinent pour les eaux urbaines traitées et non-traitées.

### 1.3.2 Carbamazépine

La carbamazépine (Figure 3) est une des molécules pharmaceutiques les plus souvent retrouvées dans les eaux de surface (Zhang et al., 2008).

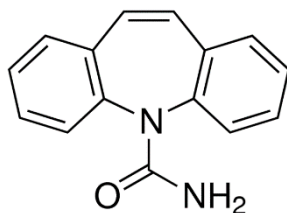


Figure 3 : Structure moléculaire de la carbamazépine.

Cette molécule est utilisée comme antiépileptique, neurotrophe et psychotrope. Généralement, une dose journalière de 1 mg est prescrite aux patients (Bahlmann et al., 2009). Tout comme le gadolinium, la carbamazépine n'est pas quantitativement dégradée dans les stations d'épuration (Celiz et al., 2009) et son taux d'élimination est compris entre de 0 et 20 % (Jekel et al., 2015). Après son entrée dans le système aquatique, la carbamazépine est très lentement dégradée par photolyse et son temps de demi-vie a été estimé à environ 100 jours (Scheytt et al., 2006).

Etant persistante et ubiquitaire dans les milieux aquatiques, la carbamazépine peut être considérée, de la même manière que Gd comme un traceur d'eaux usées traitées en STEU ou non traitées (Bahlmann et al., 2009). A noter cependant une différence importante entre ce médicament et le gadolinium : ce dernier est naturellement présent à faibles concentrations dans les eaux naturelles et il est donc nécessaire de définir un « bruit de fond » et/ou des anomalies positives par rapport aux autres terres rares pour pouvoir exploiter ce traceur en hydrogéochimie (Hatje et al., 2016).



### I.3.3 Caféine

La caféine (Figure 4) est un alcaloïde présent dans plus de 60 espèces végétales (graines de café, cacao, cola, thé...).



Figure 4 : Structure moléculaire de la caféine.

Cette molécule est l'ingrédient majeur de certains produits alimentaires et produits pharmaceutiques et c'est une des molécules les plus utilisées au niveau mondial (Silva et al., 2014). Sa consommation massive par les humains, environ 70 mg par habitant et par jour selon les pays (Chen et al., 2002), fait de la caféine un indicateur idéal d'activité humaine. Plusieurs études ont déjà proposé la caféine comme un traceur anthropique de la contamination des eaux de surface par des eaux usées non traitées (Bahlmann et al., 2012; Buerge et al., 2003; Kurissery et al., 2012; Peeler et al., 2006; Seiler et al., 1999; Standley et al., 2000).

En effet, la caféine est présente en forte concentration dans les eaux usées non traitées [*e.g.* 147 000 ng L<sup>-1</sup> (Ternes et al., 2001) ; de 7 000 à 73 000 ng L<sup>-1</sup> (Buerge et al., 2003) et 5 000 ng L<sup>-1</sup> (Soulier et al., 2011)]. Elle est éliminée à plus de 90 % par les filières de traitement d'eaux usées conventionnelles (filières biologiques) (Buerge et al., 2003; Jekel et al., 2015). Son temps de demi-vie a été estimé entre 3 à 10 jours environ par Benotti et Brownawell (2009) dans les eaux estuariennes et côtières. Dans les systèmes aquatiques terrestres, le temps de résidence de la caféine dans les sédiments oxygènes et anoxiques est très court, variant de quelques heures à une dizaine de jours (Bradley et al., 2007). Dans les eaux de surface, la dégradation de la caféine est également rapide mais elle dépend aussi de la présence de microorganismes issus des STEU, plus adaptés au traitement de ce contaminant (Hawker et al., 2011; Nödler et al., 2014).

En Australie, dans le lac Wivenhoe qui sert de système d'atténuation naturelle de la pollution résiduelle des eaux usées traitées, Hawker et al. (2011) ont également montré que la caféine se biodégradaait rapidement dans les eaux et les sédiments. Leur modèle donne un temps de demi-vie de 21 jours dans l'eau et de 0,3 jour dans les sédiments, avec ou sans photodégradation. Pour autant, cette voie de dégradation pour la caféine n'a pas été considérée comme efficace dans cette étude, contrairement à d'autres molécules comme le Triclorpyr (herbicide de la famille des phénoxyacides). Enfin, des concentrations en caféine dans le milieu aquatique supérieures au dixième des

concentrations en caféine mesurées en entrée de station [*e.g.* supérieures à 30 – 9 500 ng L<sup>-1</sup>, (Buerge et al., 2003)] indiqueraient alors une contamination récente d'eaux usées non ou faiblement traitées.

#### **I.3.4 Matière Organique Dissoute**

La matière organique est une composante ubiquiste de l'environnement. Elle désigne un ensemble de macromolécules provenant de la dégradation de débris animaux et végétaux ainsi que de la production primaire du phytoplancton dans les eaux naturelles. La matière organique comporte deux fractions ; dissoute et particulaire. La matière organique dissoute (MOD) est constituée d'un mélange extrêmement complexe et hétérogène de composés de poids moléculaire élevé à faible présentant différentes solubilités, réactivités et propriétés optiques selon la structure moléculaire (Coble et al., 2014). De ce fait, la majorité des études de la MOD reposent non pas sur une caractérisation exacte des composés de la MOD mais sur une caractérisation par des groupes de constituants de propriétés voisines, qui diffèrent selon les sources, notamment en termes de répartition. Il est donc possible d'utiliser la MOD comme indicateur des pressions qui s'exercent dans un cours d'eau en différenciant les apports anthropiques (notamment les rejets urbains), des apports terrestres et des apports allochtones (Coble et al., 2014; Pernet-Coudrier et al., 2008).

**Origine de la MOD** – Les propriétés de la MOD sont étroitement liées à l'origine des macromolécules organiques la constituant et aux processus l'affectant [dégradations, biodégradations, agglomérations,... (Pernet-Coudrier, 2008)]. Ainsi, les origines de la MOD sont très variables d'un système aquatique à l'autre. De manière générale, la MOD peut être d'origine naturelle et/ou anthropique dans les systèmes aquatiques continentaux. Ces deux origines peuvent se décliner en différentes types de sources (Figure 5).

La MOD se dit d'origine autochtone quand elle est issue de la production phytoplanctonique et microbienne au sein de la colonne d'eau. A contrario, la MOD est d'origine allochtone (terrestre) quand elle est issue de la dégradation des plantes supérieures et les microorganismes contribuant à leur dégradation (Labanowki, 2004; Pernet-Coudrier, 2008). Quant à la MOD d'origine anthropique observée dans les systèmes aquatiques, elle peut provenir des eaux de ruissellement (ruissellement de chaussée,...) et des rejets urbains (stations d'épuration), industriels et agricoles (Labanowki, 2004; Meybeck et al., 1998).

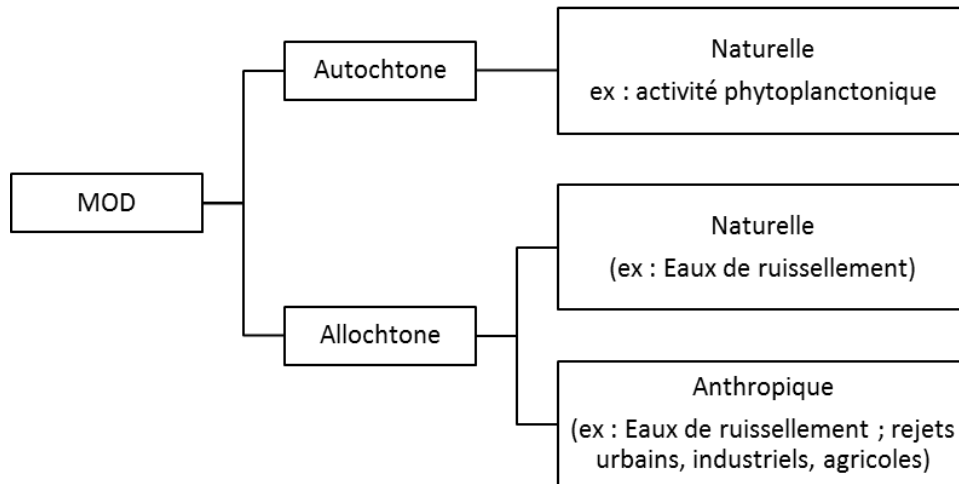


Figure 5 : Origines de la matière organique dissoute (MOD).

**Composition de la MOD** - Du fait des origines variées de ces sources, la composition de la MOD est également très hétérogène mais peut être catégorisée en deux grandes classes de composés : les biopolymères et les géopolymères. Les biopolymères (acides aminés, protéines, lipides, sucres, acides nucléiques,...) sont des composés de structures assez simples, facilement identifiables et dégradables et appartiennent à la famille des biomolécules qui participe au processus métabolique des organismes vivants (Zhao, 2011). La matière organique biopolymère peut subir une dégradation ultime par minéralisation mais aussi des réactions de polymérisation et de condensation pour se transformer en géopolymères qui sont des molécules nettement plus complexes. Les géopolymères sont également appelés substances humiques (Figure 6).

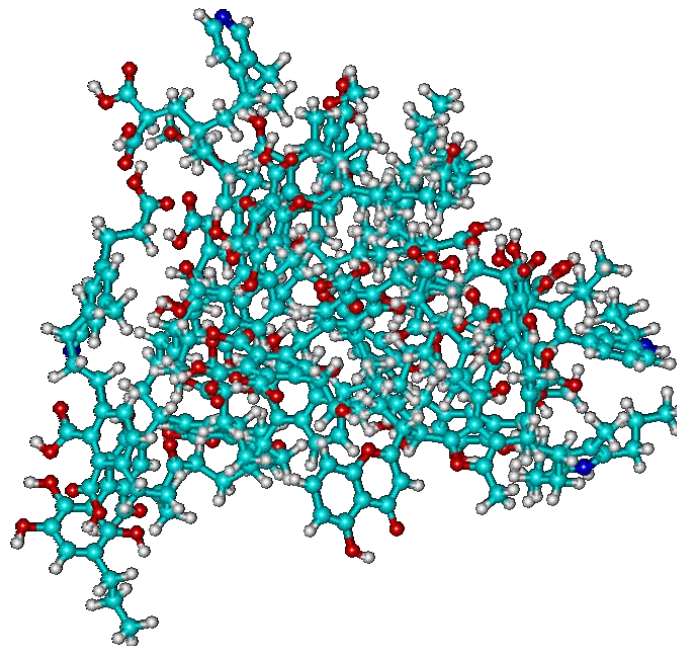


Figure 6 : Macromolécule « hypothétique » de substance humique obtenue par assemblage aléatoire de différentes fractions observées dans la matière organique.

Les substances humiques constituent la matière organique réfractaire difficilement identifiable et représentent 40 et 60 % du carbone organique dissous (COD) dans les systèmes aquatiques naturels de surface (Martin-Mousset et al., 1997). Il est possible de diviser, de manière opérationnelle, les substances humiques en trois groupes selon la solubilité à différents pH (Calace et al., 2007) : les humines, insolubles quel que soit le pH ; les acides humiques, insolubles à pH acide et les acides fulviques, solubles à tout pH.

#### **I.4 Impact du changement climatique sur la qualité de l'eau**

L'accélération du changement climatique depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle est mise en évidence par des constats qui se basent sur des enregistrements de plusieurs paramètres physiques et chimiques (température, hauteur du niveau de la mer, pH, ...), ainsi que sur des indicateurs biologiques comme le déplacement des espèces (IPCC, 2014). Les prédictions à l'horizon 2100 se basent pour leur part sur des hypothèses liées aux activités humaines et à la réduction plus ou moins importante des rejets des gaz à effet de serre GES. Même si ces différents scénarios comportent probablement des incertitudes importantes, il n'en reste pas moins que les tendances sont à considérer très sérieusement.

Pour autant, parler de changement climatique d'un point de vue global ne permet pas de faire de prédiction dans chacune des régions du globe. En effet, le GIEC prédit des évolutions variables avec des impacts plus ou moins importants sur les écosystèmes et l'adaptation des sociétés. En France, le projet Explore 2070, porté par le Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, a permis de faire une synthèse ayant pour objectifs : (i) de connaître les impacts du changement climatique sur les milieux aquatiques et la ressource en eau à échéance 2070, afin d'anticiper les principaux défis à relever et hiérarchiser les risques encourus ; et (ii) d'élaborer et évaluer des stratégies d'adaptation dans le domaine de l'eau en déterminant les mesures d'adaptation les plus appropriées pour répondre aux défis identifiés tout en minimisant les risques encourus. Ce projet s'est basé sur le scénario RCP (Representative Concentrations Pathways) 6,0 du GIEC, scénario ni trop optimiste, ni trop pessimiste selon le 5<sup>ème</sup> rapport du GIEC (IPCC, 2014).

A l'échelle du bassin Artois-Picardie, l'Agence de l'Eau part du constat que le changement climatique est en marche et propose des mesures d'adaptation à ce changement. Elles figurent notamment dans le SDAGE 2016-2021 (AEAP, 2016), ainsi que dans le Plan de Gestion du Risque Inondation (DREAL, 2016). Ces mesures sont au nombre de 5 : diminution de la consommation d'eau, diminution de la pollution et meilleur traitement de celle-ci, meilleur stockage des eaux de pluie pour réutilisation lors des sécheresses, gestion alternative des eaux pluviales et plans inondation. Ces mesures sont déclinées au travers de 4 grandes thématiques :

**Submersion marine** - l'augmentation du niveau de la mer va favoriser l'érosion, les submersions et l'intrusion marine dans les aquifères. Les principales mesures envisagées sont l'amélioration de la connaissance sur l'évolution du trait de côte, apprendre à vivre avec la nature, réduire la vulnérabilité des citoyens et enfin se préparer à des situations de crise ;

**Inondation et érosion** - les événements climatiques extrêmes vont conduire à des pluies intenses favorisant les inondations et l'érosion des sols. Les mesures pour les contraindre impliquent le développement de zones d'expansions de crue, une meilleure gestion des eaux pluviales (notamment par infiltration), la préservation et la restauration de bocages, haies et prairies et enfin une bonne préparation à la gestion des crues (Vigicrue) ;

**Ressource en eau** - dans la région des Hauts de France, la température moyenne de l'air devrait augmenter d'environ 2°C à l'horizon de 2070. Cela se traduira par une diminution des débits des rivières et une baisse du niveau piézométrique des aquifères. Pour atténuer cet impact du changement climatique, il sera nécessaire de favoriser l'alimentation des nappes (infiltration), d'économiser l'utilisation de l'eau et d'anticiper le manque d'eau (en créant comme pour l'énergie électrique, une interconnexion des réseaux d'eau potable) ;

**Vulnérabilité des milieux** - la diminution des débits pourra conduire à l'augmentation des pollutions dans les cours d'eau (en raison d'une diminution de l'effet de dilution), à une augmentation de l'eutrophisation et à la modification de la faune et de la flore. Les mesures d'atténuation seront consacrées à la restauration des milieux et à la lutte contre les rejets.

A l'horizon 2070, les masses d'eau du bassin Artois-Picardie subiront une augmentation de température d'environ 1,6°C, une baisse des débits moyens de 25 à 40 % et une baisse relative encore plus significative des débits d'étiage. Pour évaluer plus précisément l'impact du changement climatique sur la qualité de ses rivières, l'Agence de l'Eau Artois-Picardie a simulé le fonctionnement de l'ensemble de ses cours d'eau sous le futur climat grâce au modèle hydroécologique PEGASE. A l'issue de ces résultats, les principales tendances mises en évidence sont : la raréfaction de l'oxygène dans les rivières à cause du réchauffement de l'eau et de l'augmentation de l'activité biologique ; la dégradation de la qualité des eaux vis-à-vis de la plupart des polluants, moins dilués en raison de la baisse des débits ; l'augmentation du risque d'eutrophisation, favorisée par la plus grande concentration de nutriments, par l'ensoleillement plus important et par le ralentissement de l'écoulement. Le changement climatique se traduirait donc par une dégradation globale de la qualité des rivières du bassin Artois-Picardie. Par ailleurs, l'intensification des pluies extrêmes entraînera : (i) un lessivage encore plus important des sols et par conséquent, une augmentation des apports de

polluants d'origine terrigène dans la colonne d'eau ; et (ii) une augmentation de la fréquence de débordement des stations d'épuration si les réseaux continuent d'être majoritairement unitaires. Ces débordements seront accompagnés d'une pollution microbiologique et carbonée. Enfin, un dernier paramètre souvent critique pour la qualité de l'eau est le pH. Une augmentation des teneurs en dioxyde de carbone dans l'air et dans l'eau entraînera une acidification des eaux (Whitehead et al., 2009) et donc une modification importante de la distribution des espèces aquatiques. La diminution des valeurs du pH se traduira aussi par une augmentation de la biodisponibilité de certains polluants comme la plupart des métaux traces (Spry et Wiener, 1991). Toutefois, le phénomène d'acidification des eaux est à relativiser pour le bassin Artois-Picardie car les eaux sont pour une bonne part, fortement tamponnées en raison de la présence d'un fond géochimique riche en carbonates.

## **I.5 Conclusions**

Les études pression/impact sur les cours d'eau dans un contexte de changement climatique sont complexes et montrent clairement la nécessité d'utiliser non pas un mais plusieurs traceurs pour espérer caractériser le plus finement possible les diverses pressions s'exerçant sur les systèmes aquatiques. En effet, c'est en recoupant le comportement des traceurs sélectionnés dans l'espace et dans le temps qu'il sera possible d'avoir une bonne vision de la quantité et de la qualité des apports urbains, agricoles et industriels dans les rivières, actuellement mais également dans le futur. Dans un deuxième temps, il sera nécessaire d'entreprendre des études d'impact, notamment sur le fonctionnement biologique du cours d'eau pour comprendre comment et dans quelles mesures s'exercent les pressions mises en évidence. Dans ce travail de thèse, une réflexion est menée principalement sur la thématique pression à partir du jeu de données acquis sur la Selle Rivière et des informations extraites du rapport Explore 2070 concernant la région Hauts-de-France pour proposer au final quelques hypothèses qualitatives quant à l'évolution de la qualité du cours d'eau à l'horizon 2070. Ce jeu de données a été acquis principalement au cours des années 2016 et 2017 sur de nombreux paramètres, après avoir mis au point une stratégie d'échantillonnage détaillé dans le chapitre suivant.

## **Chapitre II**

---

Site d'étude, stratégie d'échantillonnage, matériel et  
méthodes





## II.1 Introduction

Bien que les Agences de l'Eau suivent régulièrement la qualité des masses d'eau au travers des mesures réglementaires et qu'elles établissent des diagnostics généraux sur leur bon fonctionnement ou non, ces suivis ne sont cependant pas en mesure de comprendre la dynamique des contaminants à l'échelle saisonnière, mensuelle ou journalière. Dans le cas de la Selle Rivière, plusieurs problèmes de qualité chimique et biologique avaient été relevés, notamment en aval du Cateau-Cambrésis, empêchant l'atteinte du bon état comme demandé par la Communauté Européenne. Avant de planifier des actions de restauration qui coûtent extrêmement cher aux collectivités et à l'Agence de l'Eau, il était nécessaire d'approfondir la cause de ces dysfonctionnements à l'aide d'une vaste étude pression-impact en certains points stratégiques afin que les travaux de restauration soient efficaces. L'Agence de l'Eau a donc décidé d'intensifier ses moyens d'observation et d'études sur cette rivière, en associant l'Equipe Physicochimie de l'Environnement du LASIR (Université de Lille), qui possède des compétences particulières sur le traitement des données des mesures haute fréquence acquises par les stations de l'Agence, sur l'utilisation des échantillonneurs passifs, ainsi que sur la caractérisation de la matière organique naturelle dissoute. Ce chapitre est donc dédié à la description de la Selle Rivière et de son bassin versant, à la présentation de la stratégie des campagnes de terrain, ainsi qu'à la description du matériel et des méthodes de mesure.

## II.2 Généralités sur les masses d'eau dans le bassin Artois-Picardie

La gestion de l'eau en France est basée sur un découpage en bassins hydrographiques. Situé dans la région Hauts-de-France, le bassin Artois-Picardie (Figure 7) fait partie d'un des sept bassins hydrographiques de France métropolitaine. Il s'étend sur une surface totale de 19 845 km<sup>2</sup>, soit 3,6 % du territoire national. L'ensemble du bassin présente 8 000 km de cours d'eau dont 1 000 km de voies navigables, ainsi que 270 km de façade maritime donnant sur la Mer du Nord et la Manche. L'hydrographie du bassin est caractérisée par l'absence de grands fleuves et par un relief d'amplitude modérée. Ce relief, pourtant de faible amplitude, joue un rôle capital dans la répartition des précipitations. Celles-ci, en moyenne de l'ordre de 700 à 750 mm par an, peuvent être très variables selon les années et le lieu.

Le sous-sol crayeux du bassin favorise l'infiltration des eaux. De ce fait, les débits des cours d'eau du bassin Artois-Picardie sont faibles comparativement à la surface de leur bassin versant. Cette caractéristique générale cache des disparités locales où le substratum crayeux est recouvert de couches argileuses imperméables. Cela permet de protéger la ressource en eau (qui provient à plus de 90 % des aquifères) des pollutions de surface mais favorise les inondations dans certaines zones

critiques du bassin, notamment les affluents de l'Escaut. Entre 1982 et 2007, 504 communes du Nord et 646 du Pas-de-Calais ont été concernées par une inondation (DREAL, 2008).

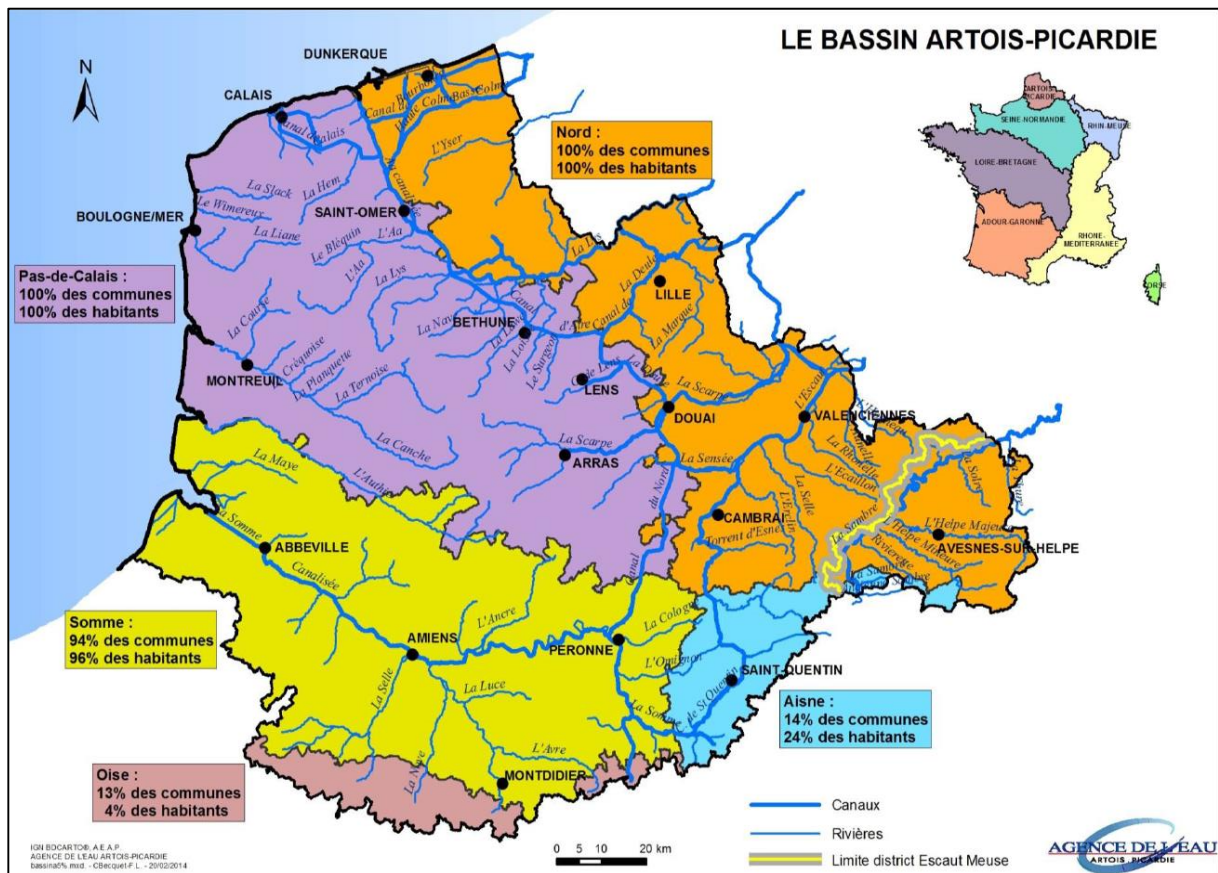


Figure 7 : Cartographie du bassin Artois-Picardie (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie).

De par son emplacement stratégique au sein de l'Europe, le bassin Artois-Picardie est un territoire qui concentre de nombreux enjeux. La forte industrialisation au XIX<sup>ème</sup> siècle a eu pour conséquence une forte concentration de la population génératrice de pressions sur le milieu tant en matière de prélèvement que de rejets. Les cours d'eau ont été façonnés par l'homme pour permettre le transport de matières premières (création de réseaux de canaux, actuellement géré pour le réseau magistral par Voies Navigables de France). Le territoire a donc hérité de pollutions historiques avec notamment la présence de sédiments contaminés dans les canaux. D'autres rivières non canalisées comme la Marque dans ses parties amont et moyenne ont également été très impactées et qualifiées « d'égouts à ciel ouvert » il n'y a encore que quelques dizaines d'années.

Depuis les années 1970, les eaux du bassin Artois-Picardie sont soumises à des programmes de surveillance. En 2000, la DCE impose la gestion et la protection des eaux (de surface, souterraines et littorales) par grand bassin hydrographique au plan européen avec une perspective de développement durable. Afin de d'évaluer l'état général des eaux de surface, le bassin Artois-Picardie

a été découpé en 66 masses d'eau de type cours d'eau, correspondant aux bassins versants homogènes des cours d'eau. Pour chacune de ces masses d'eau, la possibilité d'atteindre le bon état a été évaluée en termes d'objectifs : le très bon état pour les masses d'eau en très bon état actuel ; le bon état ; le bon potentiel pour les masses d'eau fortement modifiées et un objectif moins strict pour les masses d'eau ne pouvant atteindre le bon état en 2027. Ces masses d'eau sont suivies par 203 stations qui font partie de différents réseaux de mesures : (i) le Réseau de Contrôle de Surveillance (RCS) ; (ii) le Réseau de Contrôle Opérationnel (RCO) et (iii) le Réseau Historique Artois-Picardie (RHAP).

Les mesures de contrôle de surveillance sur la biologie, la physico-chimie, la chimie (dont les micropolluants), la morphologie, l'hydrologie ou la piézométrie permettent de donner une image de l'état général des eaux du bassin. Les mesures du RCS sur la physico-chimie sont réalisées 12 fois par an et 12 fois par an tous les 3 ans pour la chimie. Quant aux contrôles opérationnels, ils consistent en un suivi de l'impact des pressions pour les masses d'eau à risque de non atteinte des objectifs de la DCE, orientés sur les paramètres déclassants. Les contrôles opérationnels sont réalisés 12 fois par an sur la physico-chimie et 4 à 6 fois par an pour la chimie, et cessent lorsque la masse d'eau atteint le bon état (ou le bon potentiel). Les réseaux de contrôle ne couvrant pas l'ensemble des stations suivies historiquement sur le bassin, le réseau historique RHAP a été maintenu. Il permet de garantir une connaissance approfondie du bassin (les principaux affluents, la qualité de l'eau en aval des rejets industriels, des zones agricoles, des agglomérations, l'amélioration suite à des interventions, ...).

Pour répondre aux exigences de la DCE, des outils de gestion ont également été mis en place. Le Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE), document de planification, fixe les grandes orientations à mener pour une gestion durable de la ressource en eau. Les SDAGE sont élaborés pour chacun des grands bassins hydrographiques français par les comités de bassin. Depuis quelques années, les Schémas d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) se développent et sont élaborés à une échelle plus locale par une Commission Locale de l'Eau. Les SAGE ont pour objectif une gestion intégrée de la ressource en eau, répondant aussi bien aux enjeux quantitatifs que qualitatifs, ceci pour les eaux superficielles, souterraines et littorales, conformément aux exigences de la DCE.

## II.3 Site d'étude

### II.3.1 Le bassin versant de La Selle Rivière

Localisée dans le bassin Artois-Picardie, le bassin versant de la Selle Rivière (Figure 8) représente une superficie de 252 km<sup>2</sup> au sein du bassin hydrographique de l'Escaut. La forme du bassin versant de La Selle est très allongée avec une largeur variant de 10 km en amont à 3 km dans la partie centrale et en aval. La Selle Rivière prend sa source à Molain, à une altitude d'environ 120 m et se jette après un parcours de 45,9 km dans l'Escaut à Denain à une altitude d'environ 30 m. Plusieurs villes de taille moyenne jalonnent la rivière : le Cateau-Cambrésis dans la partie amont, Solesmes le long du cours moyen de la Selle Rivière et à l'aval, les grandes agglomérations de Douchy-les-Mines et Denain (Figure 8 et 9). Au total, le nombre d'habitants sur le bassin versant de la Selle est d'environ 40 000 habitants. La Selle Rivière reçoit 3 principaux affluents : un en rive gauche, le ruisseau des Essarts à l'aval de St Benin et deux en rive droite, qui sont le ruisseau de Richemont à Montay, et le ruisseau du Béart à Solesmes.

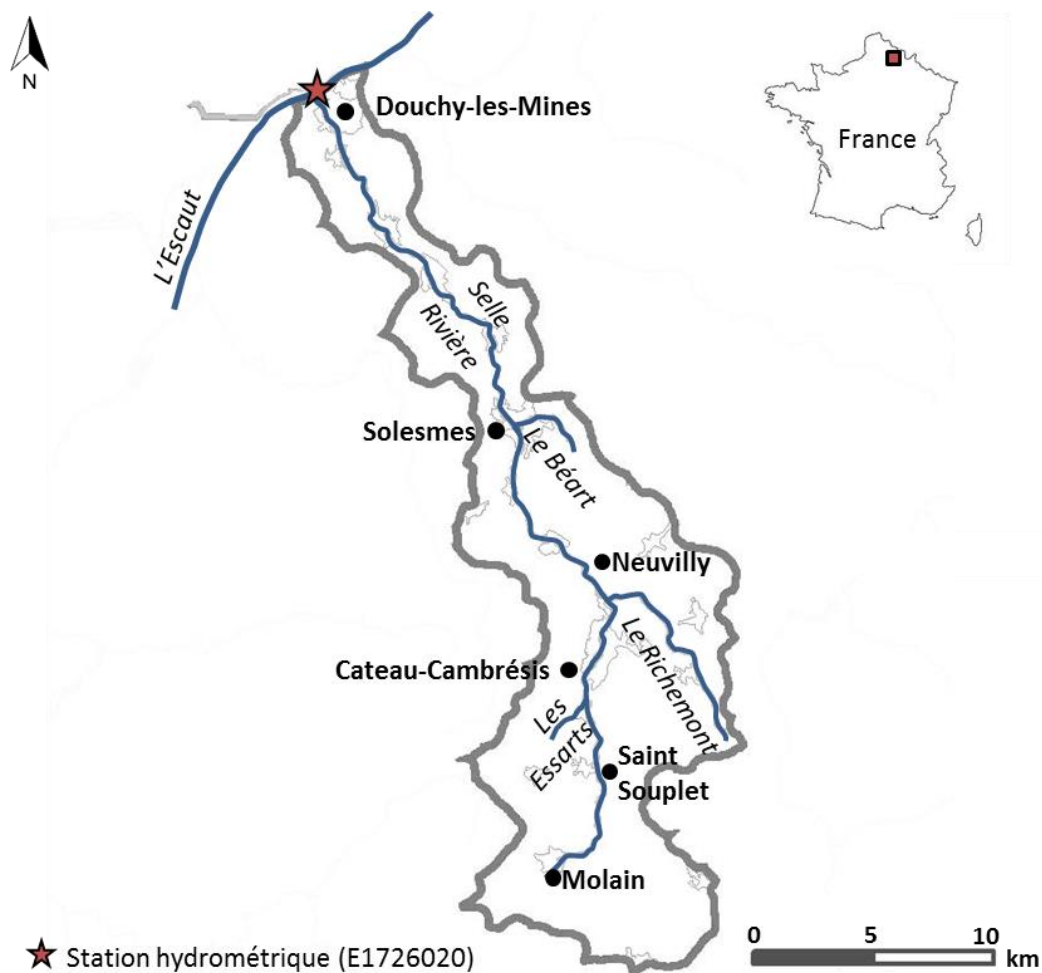


Figure 8 : Bassin versant de la Selle Rivière.

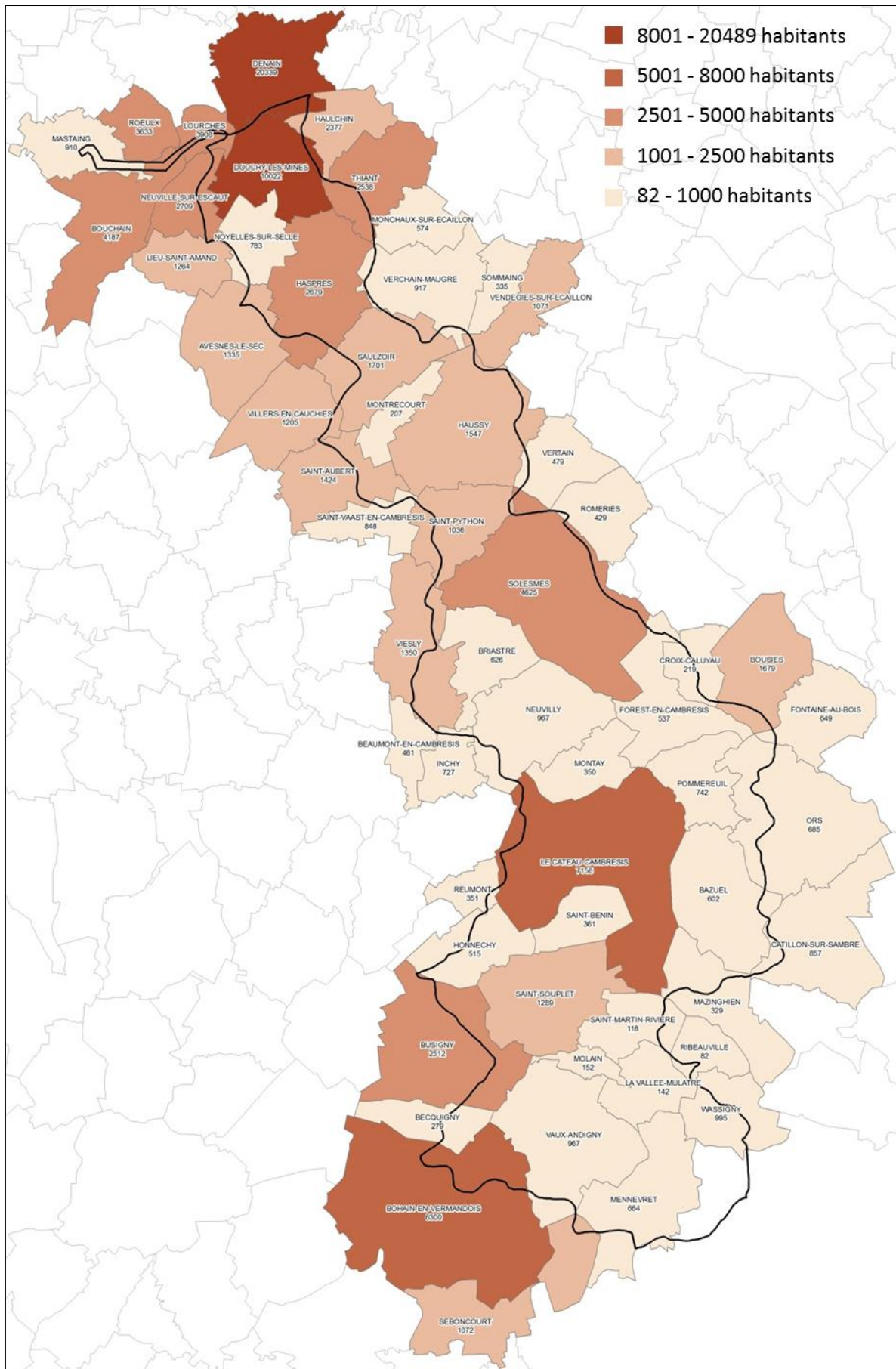


Figure 9 : Répartition de la population sur le bassin versant de la Selle.



D'un point de vue géologique, le bassin versant de la Selle se situe à la limite Nord-Est du bassin de Paris dans des terrains du tertiaire et du secondaire. Ces roches sont recouvertes la plupart du temps par des alluvions (en fond de vallée : lit mineur, moyen et majeur ; LZ) ou des limons quaternaires (sur les plateaux- LP). Les terrains du Crétacé Supérieur (Sénonien et Turonien), qui constituent le socle de la région, affleurent principalement grâce à l'incision parfois profonde de la Selle dans leur encaissant crayeux c4, c3d et c3c (Figure 10). La principale nappe du bassin versant est la nappe libre de la craie Séno-Turonienne (DDTM, 2016) et consiste l'aquifère le plus exploité de la région, notamment pour l'alimentation en eau potable des populations

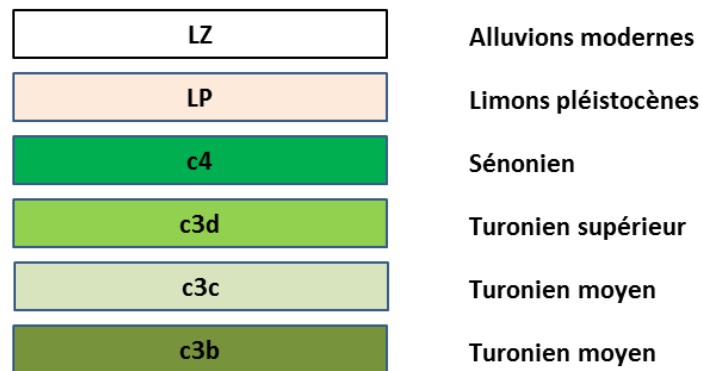


Figure 10 : Géologie du bassin versant de la Selle.

Le bassin versant de la Selle reçoit en moyenne un cumul annuel compris entre 720 et 750 mm (d'après les statistiques des pluviomètres Météo-France de Solesmes et de Troisvilles), soit un cumul supérieur à celui de la station régionale de référence de Lille-Lesquin (660,5 mm). La station hydrométrique de Denain (station E1726020), gérée par la DREAL (Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) se situe tout en aval de la Selle Rivière. Elle permet de mesurer depuis 1983 les hauteurs d'eau et les débits de la Selle, afin de connaître et de surveiller leurs évolutions. Le débit moyen de la Selle Rivière est estimé à  $2,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  à la confluence avec l'Escaut. La période des hautes eaux s'étale généralement de janvier à juin et la période de basses eaux de juillet à décembre.

L'Agence de l'Eau Artois-Picardie possède trois stations de mesure le long de la Selle Rivière permettant d'évaluer son état chimique et écologique (Figure 11). La station 002215 (La Selle à Neuville) et 026000 (La Selle à Saint Python) font parties du RHAP. La station 002142 (La Selle à Douchy-les-Mines) fait partie du RCS et RCO. Il est à noter que la station 002215 (La Selle à Neuville) remplace l'ancienne station 025000 (La Selle à Montay) et la station 002142 (La Selle à Douchy-les-Mines) remplace l'ancienne station 027000 (La Selle à Noyelles-sur-Selle) depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2016 suite à une révision du programme de surveillance.

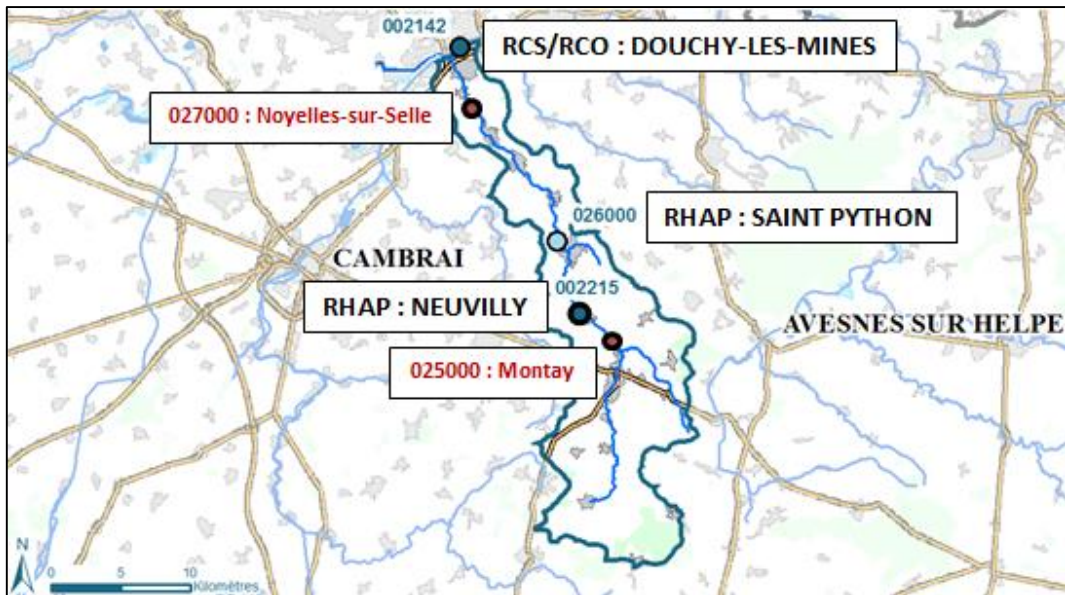


Figure 11 : Emplacement des stations de mesures RHAP, RCS et RCO. En rouge, l'emplacement des anciennes stations du réseau RCS/RCO.

Les débits moyens interannuels relevés au niveau des différentes stations de mesures (d'amont en aval de la Selle Rivière) sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Débits moyens interannuels relevés sur la Selle.

Station de mesure	Emplacement	Débit moyen interannuel	Période
<b>025000</b>	Montay	1,15 m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	1981-2010
<b>026000</b>	Saint Python	1,78 m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	1981-2010
<b>027000</b>	Noyelles-sur-Selle	2,20 m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	1981-2007

### II.3.2 Occupation des sols et pressions potentielles

Le bassin versant de la Selle est principalement rural et dominé par une couverture agricole (Figure 12). Dans le détail, l'occupation des sols du bassin versant de la Selle se répartit comme suit : 69 % de surfaces agricoles cultivées couvrant les versants de la vallée ; 15 % de prairies et de pâturages à proximité directe du cours d'eau ; 11 % de zones artificialisées (zones urbaines, commerciales ou industrielles) disséminées en fond de talweg le long du linéaire de la Selle et à l'aval du bassin ; et les espaces forestiers occupent 5 % de la superficie totale du bassin et sont concentrés en amont, notamment au droit de la forêt domaniale d'Andigny.

L'agriculture ainsi que l'élevage sont deux activités susceptibles d'enrichir le milieu en sels nutritifs, notamment l'azote qui s'infiltre dans le sol vers la nappe. Dans un second temps, les échanges nappe/rivière conduisent à des apports d'azote (sous forme de nitrate) dans le cours d'eau. Pour le phosphore (qui se présente sous des formes moins solubles), les apports se font plus directement via

le lessivage des sols. A cela s'ajoutent éventuellement des pollutions diffuses par les produits phytosanitaires [dont la présence des substances dépend de la nature des cultures et de la rémanence des substances (Girard et al., 2005)] et par des produits vétérinaires et souches bactériologiques (comme les bactéries fécales).

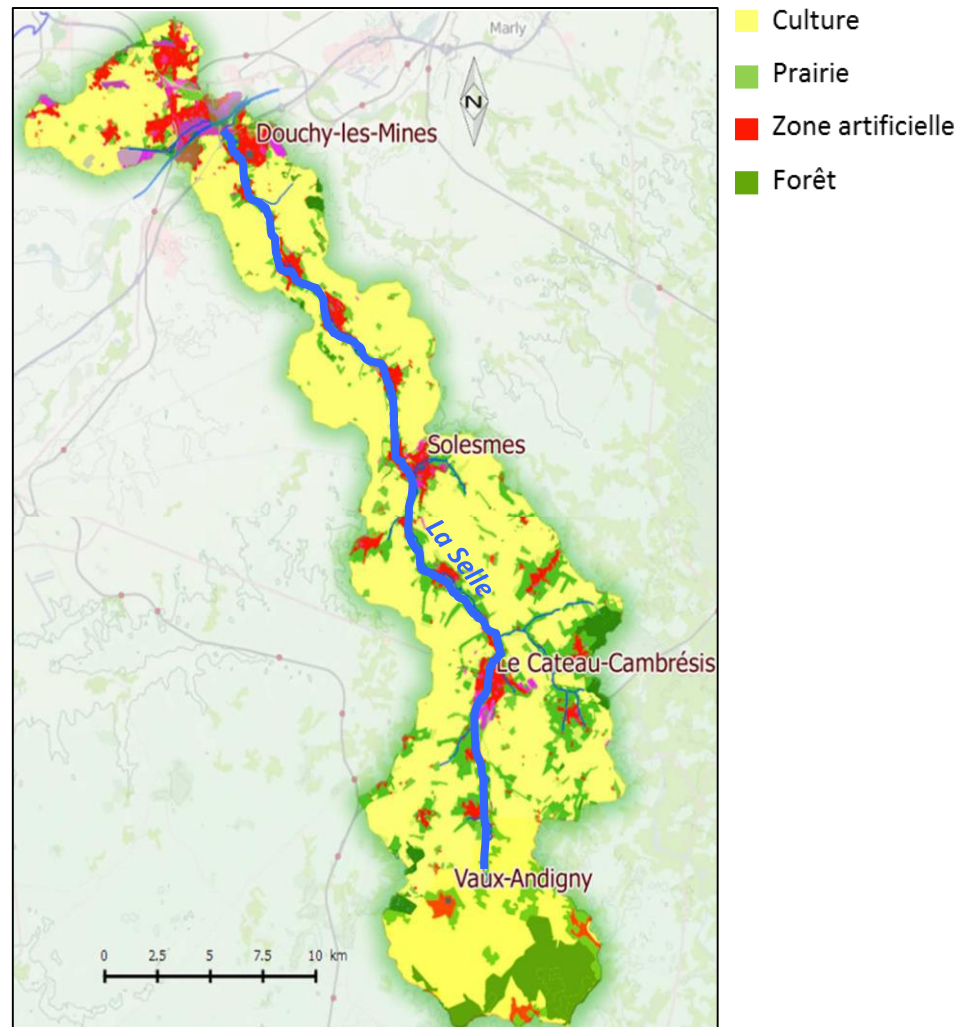


Figure 12 : Carte d'occupation des sols du bassin versant de la Selle Rivière

Les 11 % de zones artificialisées sont constitués de villes et villages, ainsi que de diverses industries en bordure de la Selle ou de ses affluents (Figure 13 et Tableau 4), qui peuvent être des sources de pollution ponctuelle avec des substances rejetées très diverses. On compte également quatre principales stations d'épuration des eaux usées (STEU) fonctionnant par boues activées à faible charge (Tableau 5 et Figure 13). Ces stations sont des sources également ponctuelles de pollution en ce qui concerne les sels nutritifs ainsi que des micropolluants organiques et métalliques. Elles peuvent également en cas d'épisodes pluvieux apporter des particules organiques et minérales à la rivière, augmentant alors la charge de carbone biodégradable et contribuant au colmatage des habitats et à la baisse du taux d'oxygène dissous.



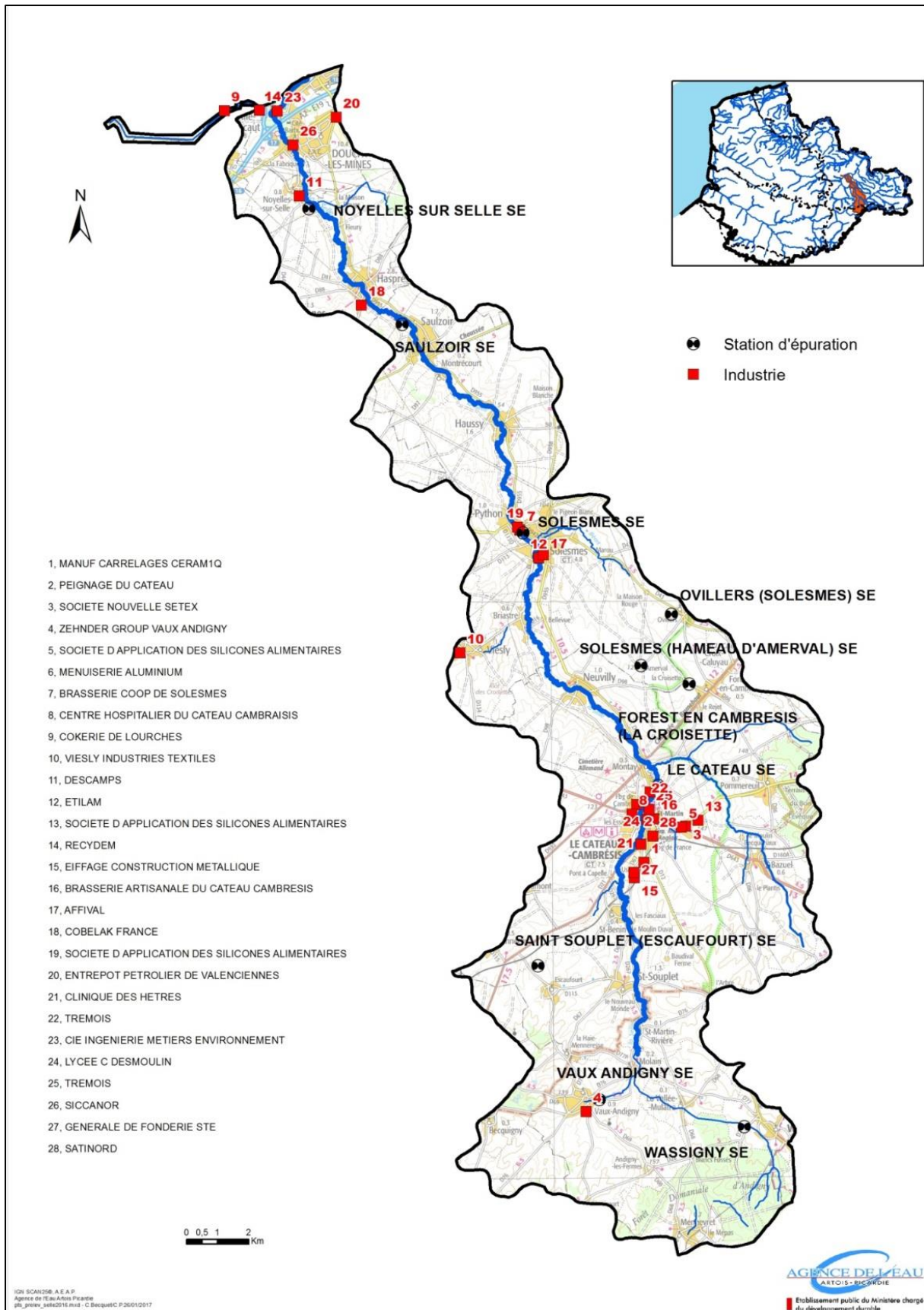


Figure 13 : Localisation des principales industries présentes dans le bassin versant de la Selle Rivière (Source : Agence de l'Eau Artois-Picardie).

Tableau 4 : Liste des industries présentes sur le bassin versant de la Selle et leurs activités principales.

Branches industrielles	Industries présents sur le bassin versant de la Selle	Activités principales	Code
Industrie textile	Société Nouvelle SETEX	Ennoblement textile	3
	VIESLY Industries Textiles	Préparation de fibres textiles et filature	10
	Descamps	Fabrication d'articles textiles	11
Industries alimentaires	Brasserie	Fabrication de bière	7, 16
Industries chimiques	Siccanor	Fabrication de produits chimiques	26
Industries diverses	Manufacture carrelages céramiques		1
	Peignage du Cateau-Cambrésis		2
	Zehnder Group Vaux Andigny	Fabrication d'appareils électroménagers	4
	Sociétés d'application des silicones alimentaires	Fabrication de machines pour l'industrie agro-alimentaire	5, 13, 19
	Menuiserie Aluminium		6
	Cokerie de Louches	Fabrication de coke à partir du charbon	9
	Etilam	Activités sidérurgiques	12
	Recydem	Gestion et valorisation des déchets minéraux	14
	Eiffage Construction Métallique	Fabrication d'équipements aérauliques et frigorifiques industriels	15
	Affival	Activités sidérurgiques	17
	Cobelak France	Fabrication d'accumulateurs et de piles électriques	18
	Entrepot pétrolier de Valenciennes		20
	Tremois	Fabrication d'équipements automobiles	22, 25
	CIE Ingénieries Métiers Environnement	Traitement et élimination des déchets non dangereux	23
	Générale de Fonderie STE		27
Satinord	Fabrication de verre creux		

Tableau 5 : Les quatre principales stations de traitement des eaux usées (STEU) le long de la Selle Rivière.

STEU	Capacité nominale (Equivalent Habitant)	Filière de traitement des eaux
Cateau-Cambrésis	22 000	Boue activée à faible charge
Solesmes	13 000	
Saulzoir	4 000	
Noyelles sur Selle	16 000	

## II.4 Stratégie d'échantillonnage

Pour rappel, la problématique principale de l'étude est de mieux comprendre le fonctionnement de la Selle Rivière au travers d'une démarche pression/impact et en utilisant des traceurs (paramètres physico-chimiques, métaux, médicaments, matière organique naturelle, produits phytosanitaires...) comme indicateurs de sources de pollution et/ou de mécanismes biogéochimiques. Comprendre l'incidence d'évènements exceptionnels sur une masse d'eau (crues, périodes d'étiages prolongées, évènements pluvieux...) et éventuellement extrapoler les résultats dans le cadre du changement climatique font également partie des problématiques posées. C'est dans cette optique qu'un suivi de la qualité de l'eau de la Selle Rivière a été réalisé à plusieurs fréquences :

**Basse fréquence (prélèvements ponctuels)** - Un suivi basse fréquence défini par des prélèvements ponctuels d'eaux de surface, d'amont en aval de la rivière avec la mesure de paramètres généraux et des micropolluants métalliques.

**Basse fréquence (échantillonneurs passifs)** - Un suivi basse fréquence des métaux et des micropolluants organiques par la mise en place d'échantillonneurs passifs (DGT et POCIS) d'amont en aval de la rivière. Ces échantillonneurs passifs permettent de prendre en compte la variabilité spatio-temporelle des pollutions à l'échelle de quelques jours et d'obtenir des concentrations intégrées sur une période d'exposition donnée.

**Haute fréquence** - Un suivi haute fréquence par deux stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie afin de mieux comprendre les variabilités journalières des paramètres généraux de la qualité de l'eau (oxygène dissous, pH, conductivité, nitrates, phosphates, ...) ainsi que l'incidence d'évènements exceptionnels sur la qualité de l'eau.

Le Tableau 6 résume l'organisation des campagnes de suivi et de prélèvements sur la Selle Rivière, dans les eaux souterraines et dans les STEU, réalisées en 2016, 2017 et en 2018. Il est à noter qu'il existe ici deux codes pour les stations de mesure. Le premier nommé PL X se réfère aux points choisis par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie pour son suivi dans le cadre de l'étude pression/impact sur cette rivière au cours de l'année 2016. Ce suivi des paramètres physico-chimiques et des pesticides sur tout le linéaire de la Selle Rivière nous a permis de comparer certains résultats entre eux, voire de compléter notre jeu de données. La seconde numérotation correspond à des stations additionnelles (voir le Tableau 31 dans l'Annexe I pour l'ensemble les coordonnées GPS de de ces stations). Le point source choisi à Molain par le LASIR (point N°1) était difficilement échantillonnable car il se situe dans un fossé en contact direct avec du sédiment. Ce point a donc été abandonné en cours de suivi car il n'était pas représentatif de la composition des eaux souterraines alimentant la rivière en amont.

Tableau 6 : Organisation des campagnes de suivi et de prélèvements sur la Selle Rivière en 2016, 2017 et 2018.

Type de suivi	Paramètres mesurés	Période de suivi	Points de suivi
<b>Prélèvements ponctuels</b>	Paramètres physico-chimiques de l'eau (mesures <i>in-situ</i> ) :	23/02/16	3 à 13
	O <sub>2</sub> , taux de saturation en O <sub>2</sub> , pH, température, conductivité	06/04/16	1 à 13
	Métaux majeurs et traces	14/10/16	1 à 13
	Anions	24/10/16	1 à 13
	COD	14/03/17 - 27/03/17	2, 13, STEU
	MOD	22/02/18 - 23/03/18	Eaux souterraines
<b>Echantillonneurs passifs</b>	DGT (métaux) - POCIS (micropolluants organiques)	06/04/16 - 19/04/16	2 à 13
		30/06/16 - 05/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12
	DGT (métaux et phosphates)	05/07/16 - 07/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12
		07/07/16 - 12/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12
		12/07/16 - 15/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12
		15/07/16 - 20/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12
		20/07/16 - 22/07/16	PL 1, 5, 6, 9, 11, 12
		DGT (métaux) - POCIS (micropolluants organiques)	14/10/16 - 24/10/16
	DGT (phosphates) - POCIS (micropolluants organiques)	14/03/17 - 27/03/17	2, 13, STEU
	<b>Mesures haute fréquence</b>	Paramètres physico-chimiques de l'eau :	26/05/16 - 26/08/16
Débit, O <sub>2</sub> , taux de saturation en O <sub>2</sub> , pH, turbidité, température, conductivité, nitrates et phosphates		12/05/16 - 25/08/16	5

En 2016, 4 missions de prélèvements ponctuels d'eaux de surface ont été réalisées (23 février 2016, 06 avril 2016, 14 octobre 2016 et 24 octobre 2016). La toute première campagne de février consistait à prospecter les lieux afin de définir des points de prélèvement facile d'accès pour les campagnes futures. Durant cette campagne, un prélèvement ponctuel d'eau de surface a été réalisé d'amont en aval de la Selle Rivière en 10 points uniquement. Pour les campagnes d'avril et d'octobre, les prélèvements ont été réalisés en 13 points d'amont en aval afin de cartographier la qualité d'eau de l'ensemble de la Selle Rivière. Des mesures *in-situ* (O<sub>2</sub>, pH, ...) ont également été réalisées sur ces 13 points (Figure 14).

En 2017, une campagne de mesure spécifiquement dédiée à la caractérisation des apports des 4 STEU présentes le long de la Selle Rivière [Le Cateau-Cambrésis, Solesmes, Saulzoir, et Noyelles sur Selle ; (Figure 14)] a eu lieu entre le 14 mars 2017 et le 27 mars 2017. En effet, les précédents prélèvements réalisés en 2016 en sortie de STEU dans la rivière n'étaient pas satisfaisants car dans certains cas, le mélange effluent/eau de rivière s'était déjà partiellement produit. Au cours de cette campagne, nous avons donc échantillonné dans l'enceinte de la STEU l'effluent de sortie, ainsi qu'en amont et en aval de chaque STEU dans la rivière par prélèvements ponctuels et échantillonneurs passifs. A noter que dans les STEU, les échantillons d'eau ont été récoltés à l'aide de préleveurs automatiques moyennant l'effluent sur 48-72 heures selon les cas.

Par ailleurs, deux types de dispositifs de prélèvements intégrateurs ont été utilisés lors de plusieurs campagnes de mesures : les DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) pour les métaux et les phosphates, ainsi que les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour l'analyse de certains pesticides. Deux campagnes DGT-POCIS (07 avril 2016 et 13 octobre 2016) ont été réalisées sur 12 points le long de la Selle Rivière. Du 30 juin 2016 au 20 juillet 2016, 6 campagnes DGT (métaux et phosphates) ont également été réalisées en 6 points.

En ce qui concerne les eaux souterraines, et sachant que la rivière était largement alimentée par ces eaux, nous avons dans un premier temps exploité les données historiques de l'Agence de l'Eau mais il est néanmoins devenu nécessaire de réaliser des prélèvements par nous-mêmes. Pour ce faire, une campagne de prélèvement a été co-organisée avec le prestataire de l'Agence de l'Eau sur 5 sources présentes le long de la Selle Rivière entre le 22 février 2018 et le 23 mars 2018 (Figure 14). Au cours de cette mission, seuls des prélèvements ponctuels d'eau ont été réalisés.

Enfin, deux stations de mesure en continu de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie ont été déployées pendant 4 mois (mai 2016 – août 2016) à Saint Souplet et à Neuville dans le but d'avoir des compléments d'information sur le fonctionnement de la Selle Rivière (Figure 14).

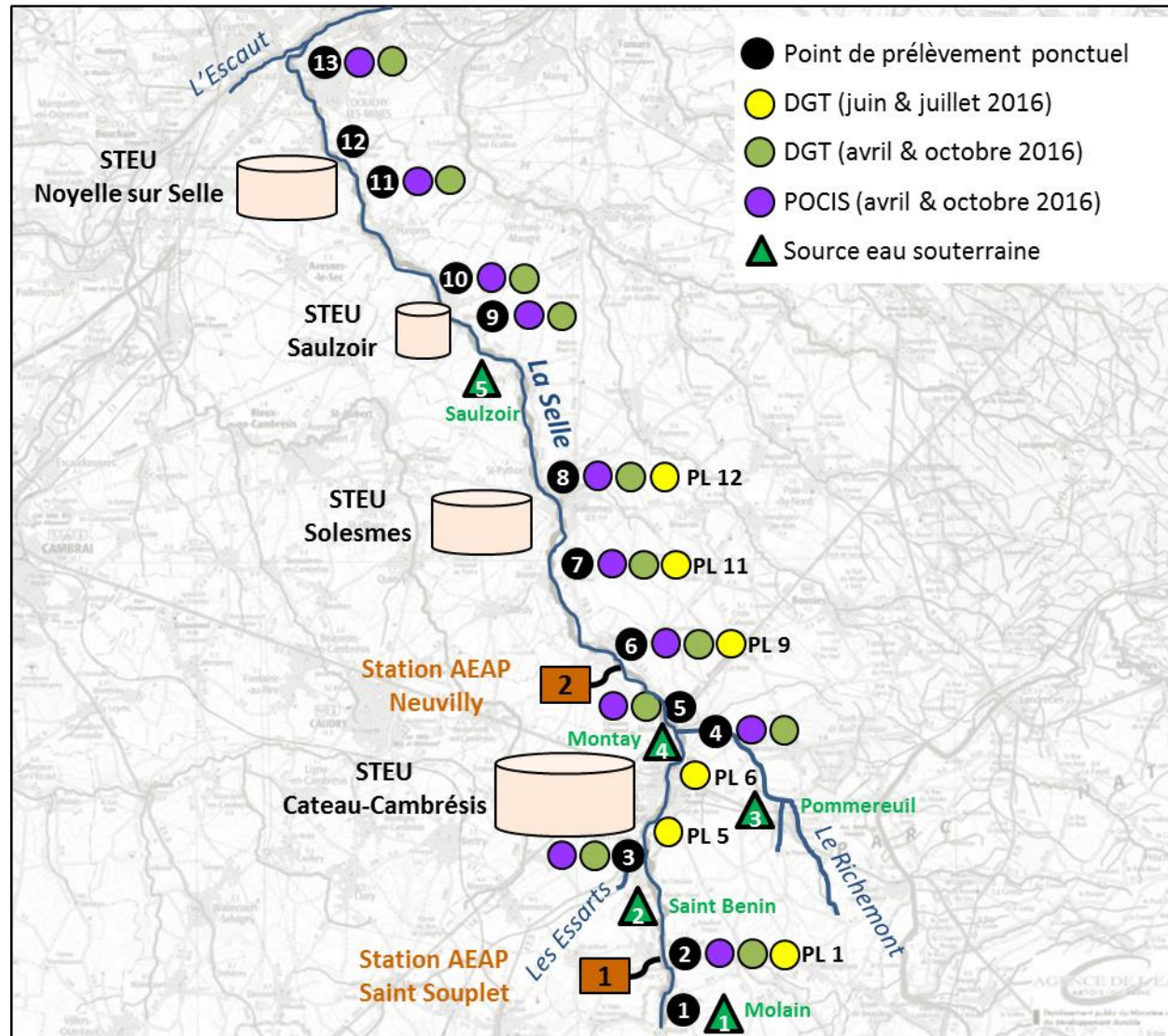


Figure 14 : Sites de prélèvement, de déploiement des échantillonneurs passifs et de la mise en place des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Le point 1 représente la source de la Selle Rivière.

La station en amont (Saint Souplet) peut être considérée comme station de référence, car *a priori* peu impactée par les pressions du bassin versant. Le positionnement de la station aval a été soumis à discussion : il était possible de la placer au niveau de la confluence avec l'Escaut pour englober l'ensemble des pressions ou de la placer en aval du Cateau-Cambrésis pour mettre en évidence les pressions urbaines d'une ville dont la station d'épuration est parfois défectueuse. L'AAPPMA (Associations Agréées de Pêche et de Protection du Milieu Aquatique) avait aussi constaté que la reproduction des truites dans la Selle ne se faisait qu'en amont du Cateau-Cambrésis et il a donc été décidé de placer la deuxième station de l'Agence de l'Eau en aval de cette agglomération.

## II.5 Matériels et méthodes analytiques

### II.5.1 Stations de mesures automatiques

Les deux stations de mesures automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie ont été installées le long de la Selle Rivière pour suivre l'évolution de paramètres physico-chimique et chimique en temps réels sur plusieurs mois en 2016. La Figure 15 présente le principe général de fonctionnement et d'analyses de ces stations automatiques.

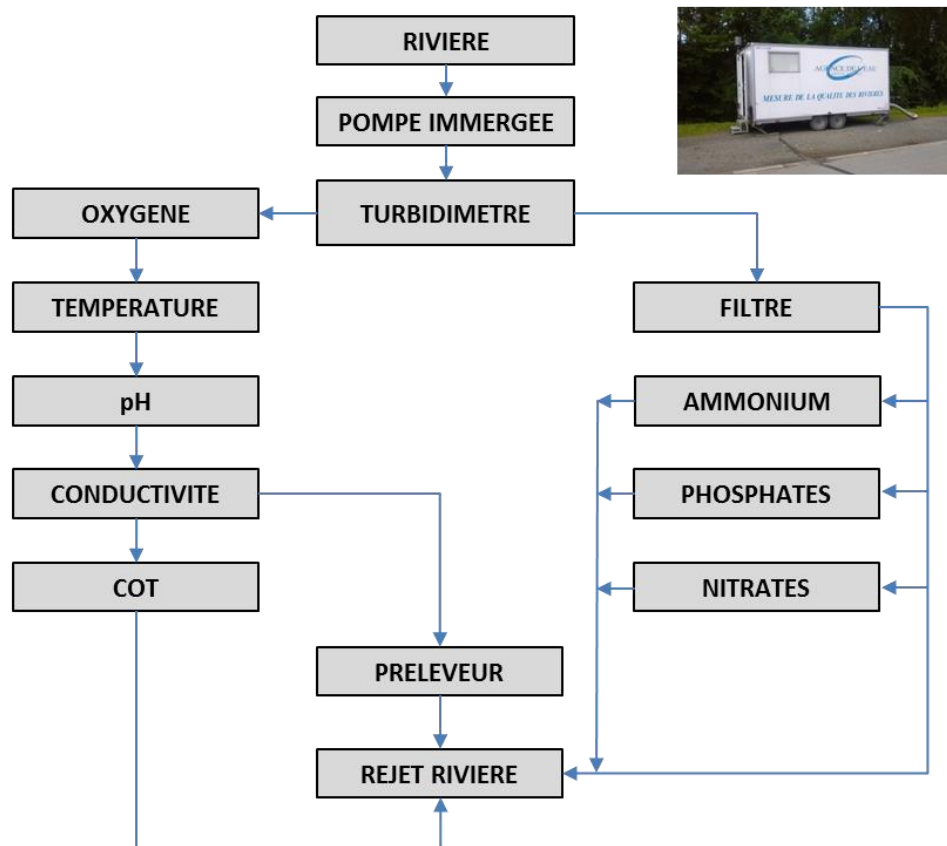


Figure 15 : Schéma hydraulique des stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie



Les calibrations des différents systèmes de mesure sont réalisées généralement une fois par semaine dans chacune des stations et des échantillons sont également envoyés à des laboratoires extérieurs pour s'assurer de la justesse des calibrations. Les valeurs de l'ammonium étant trop souvent bruitées ou sous la valeur de détection limite, l'analyse des résultats de l'ammonium n'a pas été incluse dans le manuscrit.

Les stations de mesures automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie sont approvisionnées en eau de surface grâce à une pompe immergée ( $15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). De nombreuses analyses sont ensuite réalisées avec un pas de temps de 10 minutes par voie électrochimique ou spectroscopique, avec ou sans prétraitements et à des niveaux de filtration variables selon l'analyse. Un préleveur automatique est également présent dans chaque station et permet de programmer douze prélèvements, moyennés ou non.

Une série de sondes est utilisée pour mesurer la température et le pH (Yokogawa, model SC21 AGP24), la conductivité (Yokogawa, Cell X000168), l'oxygène dissous (WTW, TriOxmatic 690) et la turbidité (Metrawatt, model GTU702). Pour l'analyse des nitrates de des phosphates, l'eau est tout d'abord filtrée à  $40 \mu\text{m}$ . Les concentrations en nitrates sont directement quantifiées par spectroscopie d'absorption moléculaire UV (WTW, model TRESCON N211), alors que les teneurs en phosphates sont mesurées par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 950 nm après la formation d'un complexe jaune de vanadomolybdate. Pour la mesure des teneurs en ammonium, les systèmes sont différents selon les stations : celle positionnée en amont (Saint Souplet) utilise une sonde potentiométrique (WTW, model NH 500/TC) sur eau non filtrée alors que celle en aval utilise une méthode spectrophotométrique à 630 nm après formation d'un complexe bleu d'indophénol.

Le carbone organique total (COT) est mesuré par spectroscopie infrarouge à partir de la quantité de  $\text{CO}_2$  dégagée après oxydation de la matière organique. Le terme COT est cependant discutable car un système de vortex est positionné en amont de l'analyseur ce qui a pour conséquence l'élimination des plus grosses particules en suspension. L'intensité lumineuse, le débit et la pluviométrie sont également suivis. L'ensemble des données est stocké dans une centrale d'acquisition et récupéré à l'heure actuelle sur place.

### **II.5.2 Prélèvements ponctuels des eaux de surface**

Les eaux de surface ont été prélevées à l'aide d'une bouteille en téflon préalablement trempée dans de l'eau acidifiée pendant plusieurs jours et rincée plusieurs fois à l'eau ultrapure (Milli-Q ;  $\rho = 18,2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ ). Ces eaux de surface sont ensuite immédiatement filtrées sur des membranes en acétate de cellulose type Sartorius (seuil de coupure de  $0,45 \mu\text{m}$ ) et réparties dans différents flacons selon le type d'analyse prévue. Les échantillons destinés à l'analyse des métaux ont été acidifiés à 2 % avec



de l'acide nitrique ultrapur (Optima 67-69%, FisherScientific), alors que les échantillons destinés à la mesure de l'alcalinité et des anions sont directement congelés à -20°C dès le retour au laboratoire.

Les échantillons destinés aux analyses COD et MOD ont été filtrés à l'aide d'une seringue en verre préalablement calcinée à 450 °C pendant 24 heures et de filtres en fibre de verre (Whatman, seuil de coupure : 0,7 µm), également calcinés. Les filtrats ont ensuite été azidifiés (ajout de 30 µL d'azide à 10<sup>-1</sup> M dans 30 mL d'échantillon) d'après le protocole de Garnier (2004) pour stopper l'activité bactérienne. Tous les échantillons ont été conservés au réfrigérateur, à l'abri de la lumière, dans des tubes en verre également préalablement calcinés. Les analyses de COD et MOD ont été réalisées dans les 48 - 72 heures après le prélèvement. Tous les échantillons ayant une concentration supérieure à 2,0 mg L<sup>-1</sup> de COD ont été dilués avant l'analyse de la MOD.

### II.5.3 Mesures *in-situ*

Des mesures *in-situ* de paramètres physico-chimiques ont été réalisées à l'aide de sondes préalablement étalonnées : il s'agit de la teneur en oxygène, du pH, de la température et de la conductivité dont les caractéristiques des sondes sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Caractéristiques des sondes de terrain.

Paramètre	Type de sonde
Oxygène (mg L <sup>-1</sup> et % saturation) Température (°C)	Sonde combinée de type Clark (WTW, Oxi 340)
pH (u.pH)	Electrode combinée verre – Ag/AgCl, [KCl] = 3 M (WTW)
Conductivité	Electrode combinée Pt – Ag/AgCl, [KCl] = 3 M (WTW)

### II.5.4 Dispositifs DGT

Développée par Davison et Zhang (1994), la technique DGT permet l'accumulation *in situ* d'espèces labiles (métaux, phosphates, sulfures) dans un milieu aquatique, afin d'obtenir une réponse intégrative. Elle permet aussi de s'affranchir des étapes conventionnelles d'échantillonnage, de filtration et de conservation. La théorie DGT est basée sur les propriétés de diffusion en régime stationnaire d'une espèce au travers d'un gel diffusif et sur les capacités de sorption d'une résine selon les espèces ciblées.

Les échantillonneurs passifs DGT sont composés d'une couche de résine chélatante (à base de Chelex pour les métaux par exemple), séparée par une couche de gel diffusif en polyacrylamide de porosité (environ 10 nm) et d'épaisseur connue (0,08 cm) et d'un filtre en acétate de cellulose (seuil de coupure de 0,45 µm), le tout étant maintenu par un support et une fenêtre en plastique (Figure 16). De par sa porosité inférieure à 20 nm (Zhang et Davison, 1999), le gel diffusif empêche les

macromolécules et colloïdes d'entrer en contact avec la résine, alors que le filtre en acétate de cellulose constitue une première barrière aux particules, à l'abrasion et au développement de bactéries à l'intérieur du gel diffusif.

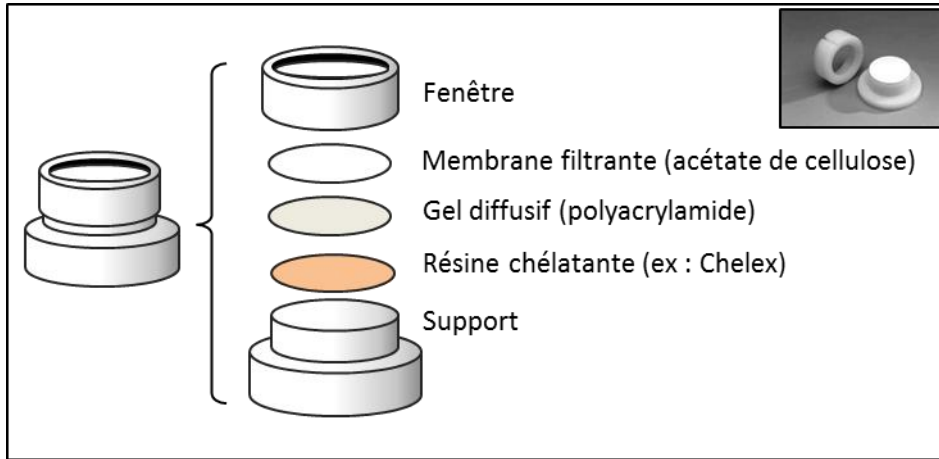


Figure 16 : Schéma de montage d'un piston DGT.

D'après Davison et Zhang (1994), la concentration de l'espèce labile dans le milieu aquatique ( $C_{DGT}$ ) est calculée à partir de la masse de l'espèce labile ( $M$ ) accumulée dans la résine (Équation 1) et en utilisant ensuite la première loi de diffusion de Fick (Équation 2).

$$M = \frac{C_e (V_{gel} + V_e)}{f_e} \quad \text{Équation 1}$$

$C_e$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) est la concentration mesurée par ICP-MS après élution ;  $V_{gel}$  (mL) est le volume de la résine accumulatrice ;  $V_e$  (mL) est le volume de l'éluant ; et  $f_e$  est le facteur d'élution de l'espèce (0,8 pour les métaux via la résine Chelex et 1 pour les phosphates via la résine Metsorb).

$$C_{DGT} = \frac{M \Delta g}{D A t} \quad \text{Équation 2}$$

Dans cette équation,  $C_{DGT}$  ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) est la concentration de l'espèce labile mesurée dans le milieu par DGT ;  $M$  ( $\mu\text{g}$ ) est la masse de l'espèce accumulée dans la résine ;  $\Delta g$  (cm) représente l'épaisseur de la couche de diffusion (gel diffusif et membrane en acétate de cellulose) ;  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) est le coefficient de diffusion de l'espèce au sein du gel ;  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) est la surface du gel en contact avec la colonne d'eau ; et  $t$  (s) correspond au temps d'exposition du dispositif dans le milieu. Notons que les coefficients de diffusion utilisés pour les calculs de concentrations sont issus de la littérature et sont résumés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Coefficients de diffusion à 25°C reportés dans la littérature et utilisés pour cette thèse. [Références : <sup>(1)</sup> Davison (2016) ; <sup>(2)</sup> Yuan et al. (2018)].

Espèce	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Gd <sup>3+</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
D.10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	6,2 <sup>(1)</sup>	5,8 <sup>(1)</sup>	6,1 <sup>(1)</sup>	6,1 <sup>(1)</sup>	8,1 <sup>(1)</sup>	5,3 <sup>(2)</sup>	6,1 <sup>(1)</sup>

Les valeurs des coefficients de diffusion sont déterminées à 25°C dans le Tableau 8. Ces valeurs sont corrigées selon la température d'exposition moyenne enregistrées lors du déploiement des sondes DGT selon l'équation 3 adaptée de Zhang et Davison (1995).

$$\log D_T = \frac{1,37023 (T - T_{ref}) + 8,3610^{-4} (T - T_{ref})^2}{109 + T} + \log \frac{D_{Tref} (273 + T)}{273 + T_{ref}} \quad \text{Équation 3}$$

T et T<sub>ref</sub> sont les températures d'exposition et de référence (ici 25°C) et D<sub>T</sub> et D<sub>Tref</sub> représentent les coefficients de diffusion aux températures T et T<sub>ref</sub> respectivement.

#### II.5.4.1 Préparation des DGT-Chelex et Metsorb

Au cours de ce travail, deux types de pistons DGT ont été préparés au laboratoire. Le premier a permis d'accumuler les métaux (notamment ceux de transition) à l'aide de la résine Chelex 100 {contenant des groupes fonctionnels d'acide iminodiacétique [R-N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>]} et le second a permis d'échantillonner les phosphates en utilisant la résine Metsorb, à base d'oxyde de titane. Les Figures 17 et 18 illustrent respectivement la chaîne de préparation du gel diffusif et des deux types de résine d'après le protocole détaillé par Lesven (2008).

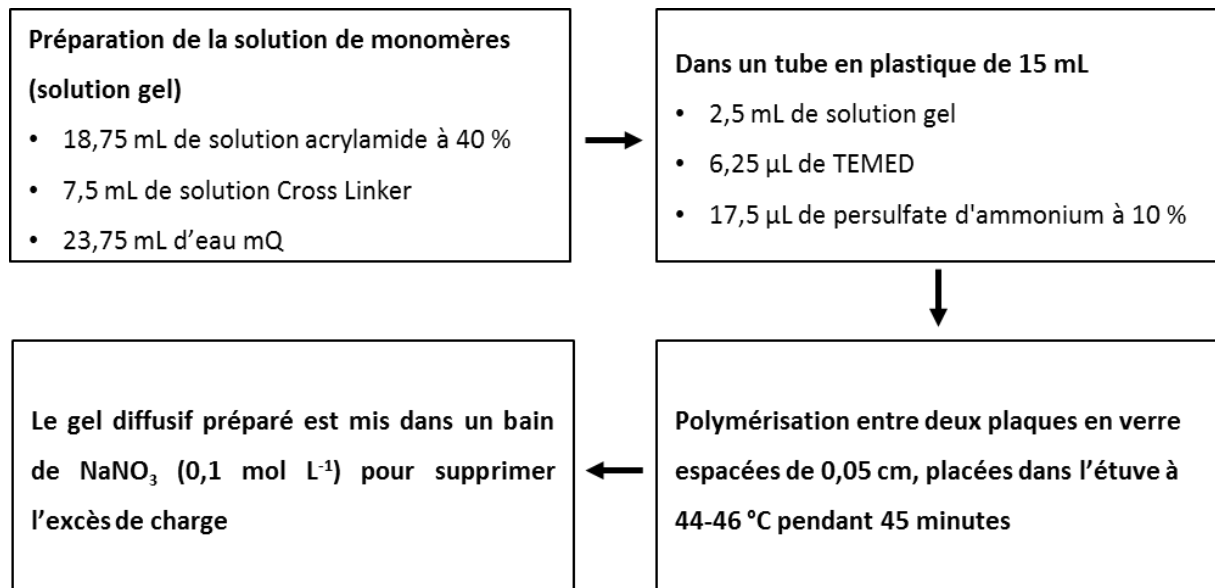


Figure 17 : Chaîne de préparation du gel diffusif

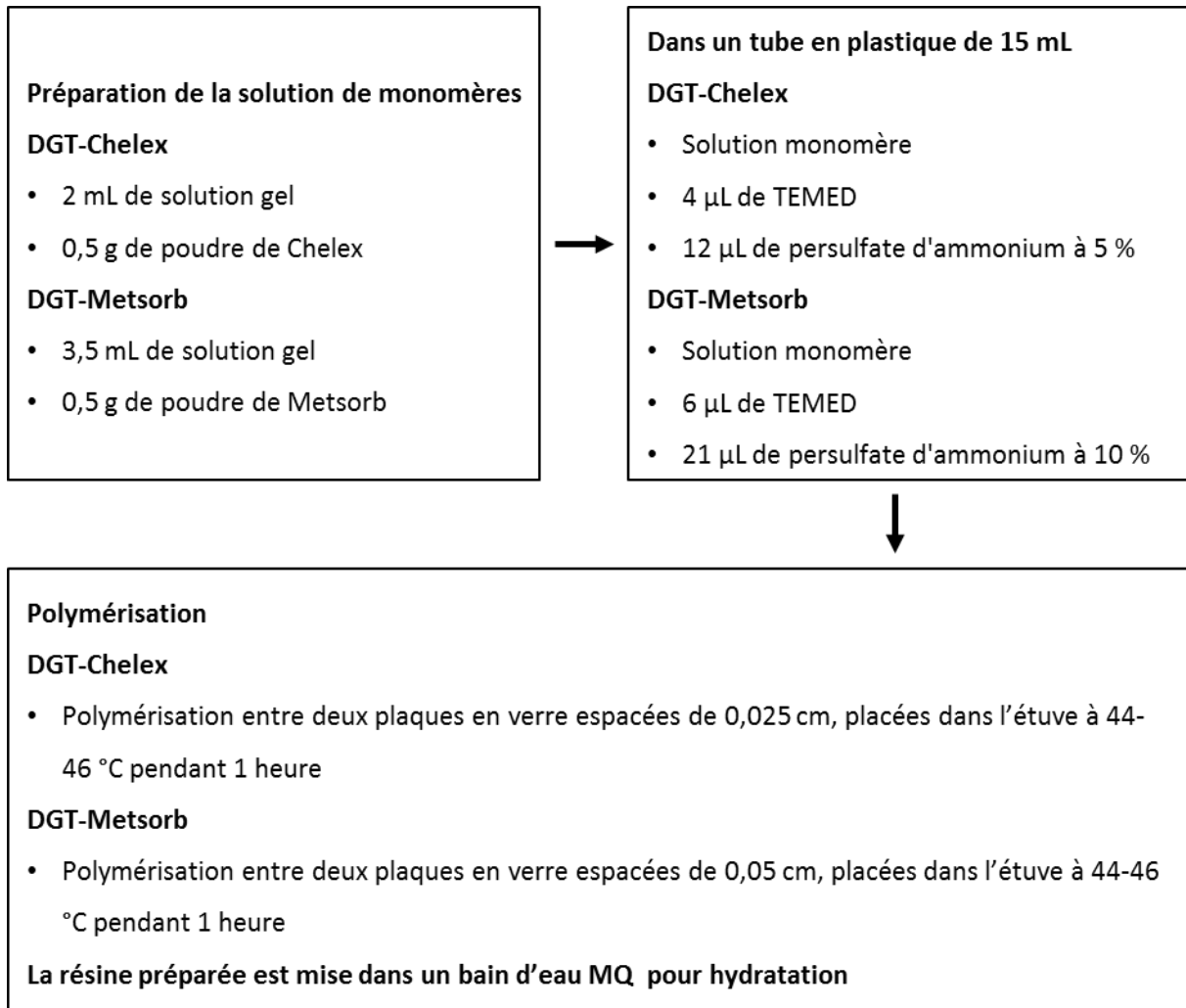


Figure 18 : Chaîne de préparation des résines Chelex et Metsorb

Les solutions destinées à la préparation des sondes DGT ont été polymérisées entre deux plaques de verre formant un moule de dimensions connues. Les gels et résines ont ensuite été découpés à l'emporte-pièce (en plastique) et montés sur les pistons la veille du déploiement des sondes DGT sur le terrain. Les sondes sont ensuite conservées au frais (4°C) dans des sacs en polyéthylène avec un fond d'eau ultrapure pour maintenir l'humidification.

#### II.5.4.2 Déploiement des sondes DGT sur site et traitement

Sur le terrain, les sondes DGT sont accrochées dans des caisses ajourées en plastique et lestées. Ces caisses sont ensuite introduites dans la rivière et retenues par des cordages afin de s'assurer que le dispositif reste bien dans le courant. A la fin de l'exposition (environ 1 semaine), les caisses sont retirées de la rivière, les DGT sont rincés avec de l'eau ultrapure puis insérées dans des sacs en plastique humidifié et conservées dans une glacière. De retour au laboratoire, les pistons DGT sont démontés avec précaution et la résine chélatante est introduite dans un tube pour y être éluée après

pesée. Dans le cas de la résine Chelex, l'éluant est une solution d'acide nitrique dilué ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) alors que pour la résine Metsorb, l'éluant est de la soude diluée ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Enfin, le dosage des métaux extraits a été réalisé par ICP-MS alors que celui des phosphates par ICP-AES (sous forme de phosphore) en considérant que la résine Metsorb n'accumule que les phosphates.

### II.5.5 Polar Organic Chemical Integrative Sampler (POCIS)

Développé par Alvarez (1999), l'échantillonneur passif intégratif POCIS est dédié à l'échantillonnage des molécules organiques hydrophiles [avec des coefficients de partage entre octanol et eau tels que  $\log K_{ow} < 4$  (Alvarez et al., 2004; Miège et al., 2011)] comme des composés pharmaceutiques et certains produits phytosanitaires dans le milieu aquatique.

Le dispositif POCIS est constitué d'une phase solide (adsorbant spécifique aux composés ciblés, par exemple le copolymère poly(divinylbenzène)-N-vinylpyrrolidone) disposée entre deux membranes hydrophiles microporeuses [le plus couramment du polyéthersulfone (PES) avec une porosité de  $0,1 \mu\text{m}$ ], le tout maintenu par deux anneaux en inox (Figure 19). De par la porosité de  $0,1 \mu\text{m}$ , les membranes en PES agissent comme une barrière semi-perméable aux composés organiques polaires en excluant certaines colloïdes et microorganismes (Alvarez et al., 2004). De plus, les membranes en PES limitent la formation de biofilm qui pourrait être importante lors de longues périodes d'exposition (de l'ordre de 2 à 3 semaines) dans le milieu aquatique (Alvarez et al., 2004; Vrana et al., 2005). Les POCIS classiques ont un diamètre de membrane exposée de  $5,4 \text{ cm}$ , ce qui correspond à une surface exposée de  $45,8 \text{ cm}^2$ , et sont constitués de  $200 \text{ mg}$  de phase adsorbante (Miège et al., 2011).

La concentration moyenne du composé d'intérêt dans l'eau ( $C_w$ ) au cours de l'exposition est calculée selon l'équation 4 (Lissalde et al., 2014).

$$C_w = \frac{m_{\text{POCIS}}}{R_s t} \quad \text{Équation 4}$$

$C_w$  correspond à la concentration moyenne (sur la période d'échantillonnage) du composé ciblé dans le milieu aquatique ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) ;  $m_{\text{POCIS}}$  correspond à la quantité de composé ciblé extraite du POCIS ( $\mu\text{g}$ ) ;  $R_s$  représente le taux d'échantillonnage ( $\text{L j}^{-1}$ ), correspondant au volume d'eau « épurée » par unité de temps ; et  $t$  correspond au temps d'exposition (j). Les taux d'échantillonnage  $R_s$  sont issus de la littérature et l'étude menée conjointement avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie en 2016 rapporte en détail le choix des taux d'échantillonnage pour chaque molécule (Criquet et al., 2016). Les mêmes valeurs ont été appliquées pour ce travail de thèse.

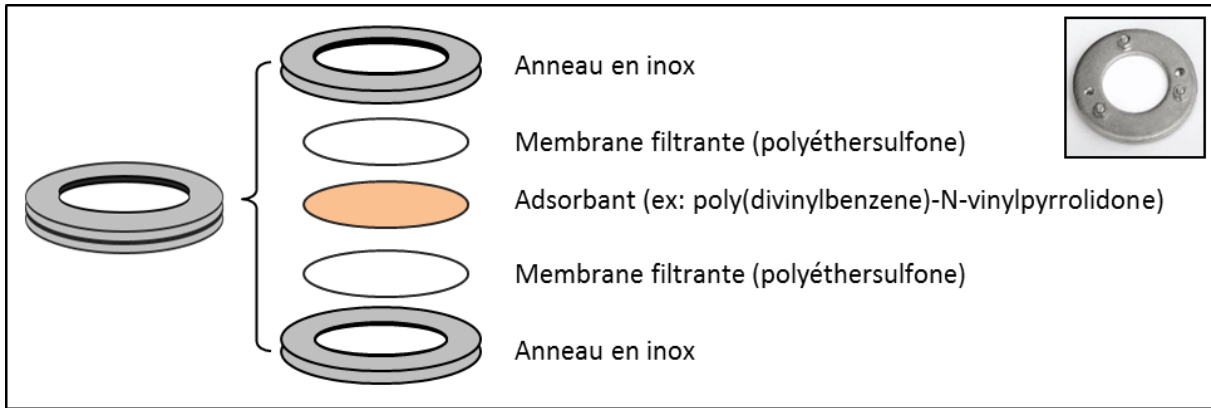


Figure 19 : Schéma de montage du dispositif POCIS.

### II.5.5.1 Préparation des dispositifs POCIS

L'adsorbant [polymère poly(divinylbène)-N-vinylpyrrolidone] de type Bond Elut Plexa (Agilent) est acheté sous forme de cartouches SPE (Solide Phase Extraction) 500 mg. Une dizaine de cartouches sont ouvertes afin d'obtenir 5 g d'adsorbant.

Les anneaux en acier inox (qui constituent les supports POCIS) ont été réalisés sur-mesure par l'atelier du LASIR. Ceux-ci sont tous identiques pour pouvoir les assembler facilement. Ils disposent de trois trous pour les vis de serrage et de 2 orifices supplémentaires pour attacher les POCIS aux supports.

L'adsorbant (200 mg) est pesé sur une membrane PES (diamètre de 90 mm) qui est ensuite transférée sur un premier anneau ; une deuxième membrane est ensuite déposée par-dessus, et le tout est recouvert par le deuxième anneau. Les deux anneaux sont maintenus à l'aide de 3 pinces pendant le serrage pour éviter la perte d'adsorbant. Le serrage se fait selon les trois points prévus avec des vis et des écrous en acier inox.

### II.5.5.2 Déploiement des dispositifs POCIS sur site et traitement

Une fois la préparation terminée, les POCIS sont installés dans des cages protectrices à base de grillage la veille du déploiement. Ces cages sont immergées avec précaution et maintenues de telle sorte qu'elles ne soient pas en contact avec les sédiments. Après la période d'exposition (environ 15 jours), les POCIS sont nettoyés à l'eau ultrapure sur site puis stockés dans des feuilles d'aluminium avant d'être ramenés au laboratoire.

Après ouverture (dans les 24h suivants le retrait), l'adsorbant est récupéré dans des cartouches vides (type SPE) préalablement tarées et munies de frittés. Après séchage sous flux d'air, ces cartouches sont emballées individuellement et conservées soigneusement au congélateur (-18°C) avant élution. Les cartouches sont ensuite extraites par un mélange de solvants de différentes polarités [5 mL

d'acétonitrile ; 5 mL d'un mélange acétonitrile/méthanol (50/50 v/v) puis 5 mL de méthanol]. Le volume de solvant est évaporé sous flux d'azote et l'extrait est récupéré dans 1 mL de méthanol contenant l'étalon interne pour l'analyse chromatographique (1 mg L<sup>-1</sup> de caféine-*d9*). Les extraits sont conservés à -18 °C jusqu'à leur analyse.

## **II.6 Appareillages, étalonnages et mesures en laboratoire**

Les échantillons d'eau et les extraits de DGT et de POCIS ont ensuite été analysés grâce à plusieurs appareillages dont le fonctionnement et la calibration sont présentés de manière synthétique ci-après. Plusieurs techniques classiques comme le dosage de l'alcalinité à l'aide d'un titrateur automatique, des anions par chromatographie ionique et des phosphates par spectrophotométrie ont déjà été présentés en détail dans les thèses précédentes (Ivanovsky, 2016; Prygiel, 2013) et ne seront donc pas rappelés ici.

### **II.6.1 COT-mètre**

Le carbone organique dissous (COD) a été analysé à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu, TOC-V<sub>CSH</sub>). Le carbone organique dosé est le NPOC (Non Purgeable Organic Carbon). L'échantillon injecté contient une part de carbone organique et une autre de carbone inorganique. La méthode d'analyse consiste dans un premier temps à acidifier l'échantillon par ajout d'acide chlorhydrique (2M) et ainsi à éliminer par bullage le carbone inorganique sous forme de CO<sub>2</sub> (ainsi que les composés organiques très volatils). Une partie de cette solution acidifiée est ensuite injectée dans un four de combustion chauffé à 680°C en présence d'un catalyseur à base de platine afin de transformer le COD en CO<sub>2</sub>. Le signal de CO<sub>2</sub> généré est mesuré dans une cellule infrarouge et permet d'estimer la concentration en COD contenue initialement dans l'échantillon après étalonnage externe.

### **II.6.2 Spectrofluorimètre**

La caractérisation de la matière organique dissoute a été réalisée à l'aide d'un spectrofluorimètre (Fluoromax-3, Horiba). Le principe de la spectroscopie de fluorescence repose sur l'excitation de l'échantillon par une onde électromagnétique. Si l'échantillon contient des fluorophores, l'échantillon excité va tout d'abord absorber une partie de l'énergie et dans un second temps émettre une énergie plus faible après des réarrangements internes (phénomène de fluorescence). L'intensité de fluorescence est alors mesurée. La source de photons du spectrofluorimètre Fluoromax-3 est une lampe xénon. Les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) ont été enregistrées (résolution 5 nm) sur une gamme spectrale allant de 300 à 600 nm pour l'émission et de 240 à 450 nm pour l'excitation, avec un pas de 5 nm.

### II.6.3 ICP-AES

Les éléments majeurs ont été analysés à l'aide d'un spectromètre d'émission atomique (ICP-AES Vista Pro Axial, Varian). La spectrométrie d'émission atomique repose sur l'émission de raies lumineuses spécifiques par les atomes et ions excités à haute température (8000 - 10000 K) dans un plasma d'argon. Ces raies sont séparées grâce à une combinaison réseau – prisme puis détectées simultanément par un détecteur CCD (Dispositif à Couplage de Charges).

### II.6.4 ICP-MS

Les éléments traces ont été analysés à l'aide d'un spectromètre de masse couplé à une torche à plasma (ICP-MS) Varian 820-MS. Le principe de mesure par ICP-MS repose sur la formation d'ions dans le plasma d'argon puis sur leur séparation en fonction du rapport m/z (masse/charge) qui a lieu dans un analyseur de masse quadripolaire. Les ions ainsi séparés sont finalement comptés par un multiplicateur d'électrons. Les interférences spectrales de type polyatomiques ont été gérées à l'aide d'une interface de collision-réaction (CRI) utilisant l'hydrogène à un débit de 100 mL min<sup>-1</sup>.

### II.6.5 LC-MS/MS

Les composés organiques ainsi leur limite de quantification mentionnés dans le Tableau 9 ont été analysés par le Plateau de Spectrométrie de Masse de l'Equipe d'Accueil EA 7365, GRITA (anciennement CUMA) de l'Université de Lille par chromatographie liquide (LC) couplé à un spectromètre de masse en tandem (MS/MS) (TSQ Vantage, Thermo Fisher Scientific).

Tableau 9 : Composés organiques analysés dans la Selle Rivière avec le dispositif POCIS et les limites de quantification de l'appareillage de chaque composé.

	Composé organique analysé	Limite de quantification (µg L <sup>-1</sup> )
<b>Produits phytosanitaires</b>	Atrazine	0,4
	Déséthylatrazine	2,0
	Déiisopropylatrazine	0,1
	Acétochlore	0,4
	Triallate	0,1
<b>Contaminants urbains</b>	Carbamazépine	3,0
	Diclofénac	18
	Caféine	23

Les composés ont été choisis en fonction de l'expertise que le LASIR possède par rapport aux POCIS, aux substances susceptibles d'être retrouvées dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie, et aux capacités analytiques de la plateforme du GRITA. Les composés ciblés ont été séparés sur une



colonne ACE Excel 3 C18 (150 x 2,1 mm, taille des particules 3 mm) en utilisant un gradient binaire d'eau et d'acétonitrile, tous deux contenant 0,05 % d'acide formique.

## II.7 Traitement des données et modélisation

### II.7.1 Détermination des évènements pluvieux, des indices et trajectoires d'hystérésis

L'étude de la relation entre la concentration (C) des différents paramètres mesurés et le débit (Q) permet d'avoir des indications sur l'origine (lessivage des sols et/ou dilution par la nappe et stations d'épuration) et la rapidité de mobilisation des espèces lors d'un évènement pluvieux (Blaen et al., 2017; Bowes et al., 2015). En effet, l'allure des courbes de concentration en fonction du débit diffère selon le mécanisme d'apport dans le milieu. Des boucles peuvent se former quand des phénomènes d'hystérésis sont observés. Les cycles d'hystérésis apparaissent généralement quand les concentrations d'une espèce sur la branche ascendante de l'hydrogramme d'un évènement pluvieux (phase de crue) diffèrent de celles de la branche descendante (phase de décrue). Cette différence donne alors lieu à des boucles dont la trajectoire peut être horaire ou antihoraire.

Avant d'étudier les phénomènes d'hystérésis, il est nécessaire de définir un évènement pluvieux. Toutes les augmentations de débit de plus de 20 % par rapport au débit de base ont été définies comme étant des évènements pluvieux (Blaen et al., 2017). Bien que la période de mesure correspond à la fin de la période des hautes eaux (mai-juin) et au début de la période des basses eaux (juillet-août), le choix d'une augmentation de 20 % pour l'ensemble de la période de mesure semble judicieux car le débit de la Selle Rivière est relativement stable tout le long de l'année. A partir de leur pourcentage d'augmentation par rapport au débit de base, les évènements pluvieux ont été classifiés selon leur intensité : petit, moyen ou grand. Un petit évènement pluvieux a été défini comme ayant une augmentation de 20 - 50 %, 50 - 100 % pour un évènement pluvieux moyen et enfin les augmentations de plus de 100 % par rapport au débit de base définissent les grands évènements pluvieux (voir Tableau 32 dans Annexe II).

Des courbes concentration-débit ont ensuite été tracées pour chaque évènement pluvieux. Les valeurs de débit et de concentration ont été normalisées selon les équations 5 et 6 respectivement (Lloyd et al., 2016).

$$Q_i = \frac{Q_i - Q_{\min}}{Q_{\max} - Q_{\min}} \quad \text{Équation 5}$$

$$C_i = \frac{C_i - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \quad \text{Équation 6}$$

$Q_i$  et  $C_i$  se réfèrent respectivement au débit et à la concentration à l'étape  $i$ .  $Q_{\max}$  et  $Q_{\min}$  sont respectivement les débits maximum et minimum lors d'un évènement pluvieux individuel. Les concentrations maximales et minimales pendant un tel évènement sont définies respectivement par  $C_{\max}$  et  $C_{\min}$ .

Les trajectoires d'hystérésis (horaire, antihoraire, complexe ou pas d'hystérésis) ont été déterminées par le calcul des indices d'hystérésis ( $HI_{\text{mid}}$ ) selon la méthode développée par Lawler et al. (2006). La méthode comporte deux étapes. Dans un premier temps, le débit au point médian ( $Q_{\text{mid}}$ ) pour chaque pluie est déterminé d'après l'équation 7.

$$Q_{\text{mid}} = k (Q_{\max} - Q_{\min}) + Q_{\min} \quad \text{Équation 7}$$

$Q_{\max}$  est la valeur maximale du débit,  $Q_{\min}$  est la valeur minimale du débit et  $k$  correspond à la position de la boucle dans la gamme des débits de l'évènement pluvieux. Dans notre cas, la valeur de  $k$  a été fixée à 0,5 car les géométries de l'hystérésis semblaient relativement symétriques.

Les valeurs des concentrations  $C_R$  et  $C_F$  sur les branches ascendantes et descendantes respectivement de l'hydrogramme ont ensuite été interpolées à  $Q_{\text{mid}}$ . Enfin, les HI pour les hystérésis horaires et antihoraires ont été calculés d'après les équations 8 et 9 respectivement.

Hystérésis horaire (quand  $C_R > C_F$ )

$$HI = \frac{C_R}{C_F} - 1 \quad \text{Équation 8}$$

Hystérésis antihoraire (quand  $C_R < C_F$ )

$$HI = \frac{-1}{C_R/C_F} + 1 \quad \text{Équation 9}$$

Les valeurs positives  $HI_{\text{mid}}$  décrivent les hystérésis dans le sens des aiguilles d'une montre, tandis que les valeurs négatives  $HI_{\text{mid}}$  décrivent les hystérésis dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Lorsqu'il n'y a pas d'hystérésis, c'est-à-dire lorsque les concentrations sur les branches ascendantes et descendantes sont égales, le  $HI_{\text{mid}}$  prend une valeur nulle. Les boucles d'hystérésis les plus importantes sont caractérisées par des valeurs élevées de  $HI_{\text{mid}}$ .

## II.7.2 Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est un outil descriptif fondamental dans l'analyse exploratoire des données multivariées qui résultent de la mesure de plusieurs variables (paramètres) sur différents échantillons. Ce modèle bilinéaire est basé sur la construction de facteurs qui sont des combinaisons linéaires des variables initiales (Bro et Smilde, 2014). L'ACP permet ainsi de réduire un

espace de grande dimension en un ensemble de facteurs constituant un sous-espace de dimension réduite. Ces facteurs appelés composantes principales visent à extraire les structures cachées des données d'origine. Elles tiennent compte de la direction de la variance maximale sous la contrainte de l'orthonormalité. Toutes les composantes principales sont donc des vecteurs unitaires et sont orthogonales entre elles. Le modèle peut être exprimé selon l'équation 10 avec une structure des données sous forme matricielle (Figure 20).

$$X = TP^T + E \quad \text{Équation 10}$$

X est une matrice (n x m) contenant les données originales. La matrice T est de dimension (n x k) et contient les projections des échantillons sur les k premières composantes principales (scores). La matrice P<sup>T</sup> est une matrice (k x m) contenant les poids des variables initiales (loadings) contribuant à la construction des k premières composantes principales. Enfin, la matrice E (n x m) correspond à la matrice des résidus.

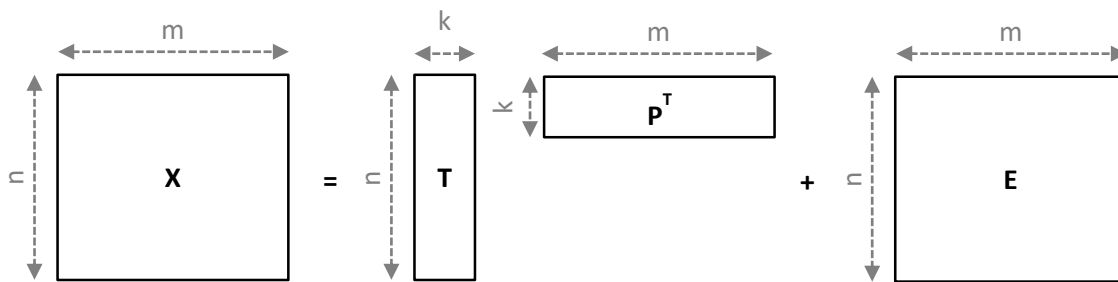


Figure 20 : Illustration de la structure des données du modèle ACP.

La solution de la décomposition par ACP est une solution unique et la modélisation n'admet pas d'hypothèse préalable. La représentation graphique de la matrice T permet de trouver des échantillons ou des groupes d'échantillons similaires, c'est-à-dire des échantillons ayant des coordonnées similaires dans le sous-espace formé par les composantes principales. La représentation graphique de la matrice P<sup>T</sup> traduit les corrélations entre les composantes principales et les variables initiales.

Tous les modèles ACP de ce travail de thèse ont été construits grâce au logiciel PLS\_Toolbox (Eigenvector Research, Inc.) qui est utilisé sous l'environnement de calcul MATLAB (The MathWorks, Inc.). Toutes les lignes de la matrice X contenant des données manquantes ont été supprimées de cette matrice afin de modéliser une matrice complète. L'ACP a ensuite été réalisée sur une matrice centrée-réduite (soustraction de la moyenne et division de chaque donnée centrée par l'écart-type de la variable correspondante) car toutes les variables n'ont pas les mêmes ordres de grandeur. Le

choix du nombre de composantes principales a été fait par rapport aux nombres de composantes pouvant expliquer 95 % de la variation dans la matrice X.

### II.7.3 Analyse factorielle parallèle (PARAFAC)

#### II.7.3.1 Principe de la spectroscopie de fluorescence

Tout composé chimique ou groupement fonctionnel responsable du phénomène d'émission de fluorescence est défini comme un fluorophore. D'un point de vue théorique, le phénomène de fluorescence se caractérise par des transitions électroniques entre le premier état excité  $S_1$  et l'état fondamental  $S_0$ . Les mécanismes mis en jeu sont l'absorption d'un photon d'énergie  $h\nu_0$  par le fluorophore qui passera dans un état excité suivi de l'émission d'un photon de plus basse énergie  $h\nu_1$  (Figure 21). Un fluorophore peut se caractériser par ses spectres d'excitation et d'émission.

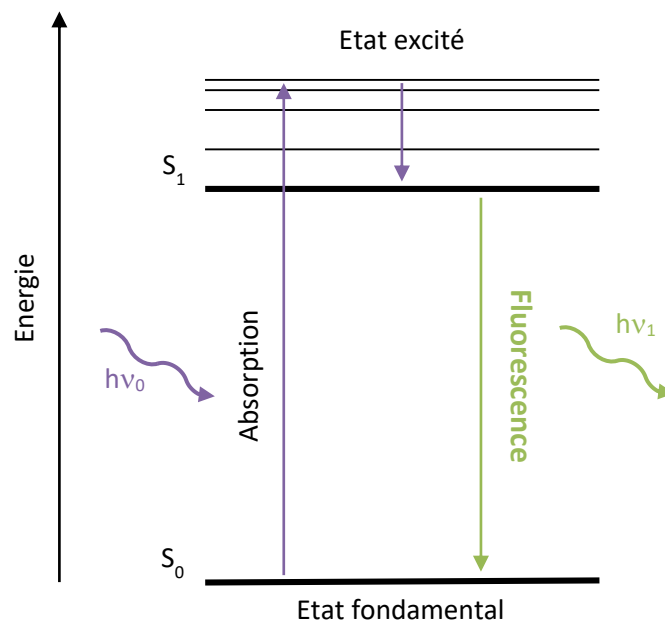


Figure 21 : Transitions électroniques mises en jeu dans l'émission de fluorescence.

Le spectre d'émission de fluorescence correspond à la mesure de l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'émission à une longueur d'onde d'excitation fixe. A contrario, le spectre d'excitation de fluorescence, similaire au spectre d'absorption, est obtenu en mesurant l'intensité de fluorescence en fonction de la longueur d'onde d'excitation à une longueur d'onde d'émission fixe. Les spectres d'émission et d'excitation sont également appelés spectres de fluorescence 2D. La spectroscopie de fluorescence synchrone est une autre technique qui permet de balayer simultanément une plage de longueurs d'onde d'excitation et d'émission avec un écart constant  $\Delta\lambda$  égal à  $\lambda_{em} - \lambda_{ex}$  entre celles-ci.

Les spectres d'excitation et d'émission d'un mélange aussi complexe que la MOD résultent de la superposition des spectres discrets des fluorophores qui le composent. Il est donc difficile de déterminer finement la composition de la MOD uniquement avec la spectroscopie de fluorescence 2D ou synchrone. Par conséquent, la technique de la spectroscopie de fluorescence 3D est très utilisée pour la caractérisation de la MOD car elle permet de générer des matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) contenant simultanément les spectres d'excitation, d'émission et synchrones. Les MEEF permettent donc de visualiser le domaine spectral dans son ensemble et d'observer les maxima des intensités de fluorescence caractéristiques des différents fluorophores qui composent la MOD.

Néanmoins, il existe plusieurs phénomènes qui peuvent masquer les informations de fluorescence dans une MEEF, notamment les phénomènes de diffusion Rayleigh et Raman du solvant (Figure 22). En effet, l'interaction des photons issus de la source lumineuse du spectrofluorimètre avec les molécules contenues dans l'échantillon est à l'origine de phénomènes de diffusions élastiques et inélastiques. La diffusion Rayleigh, qui est une diffusion élastique, est observée quand l'énergie des photons diffusés ne change pas après interaction. La longueur d'onde des photons diffusés est alors identique à celle des photons incidents. Quant à la diffusion Raman, elle correspond à la diffusion inélastique des photons avec le milieu après un échange d'énergie entre les photons incidents et le milieu, et se caractérise par un changement de longueur d'onde.

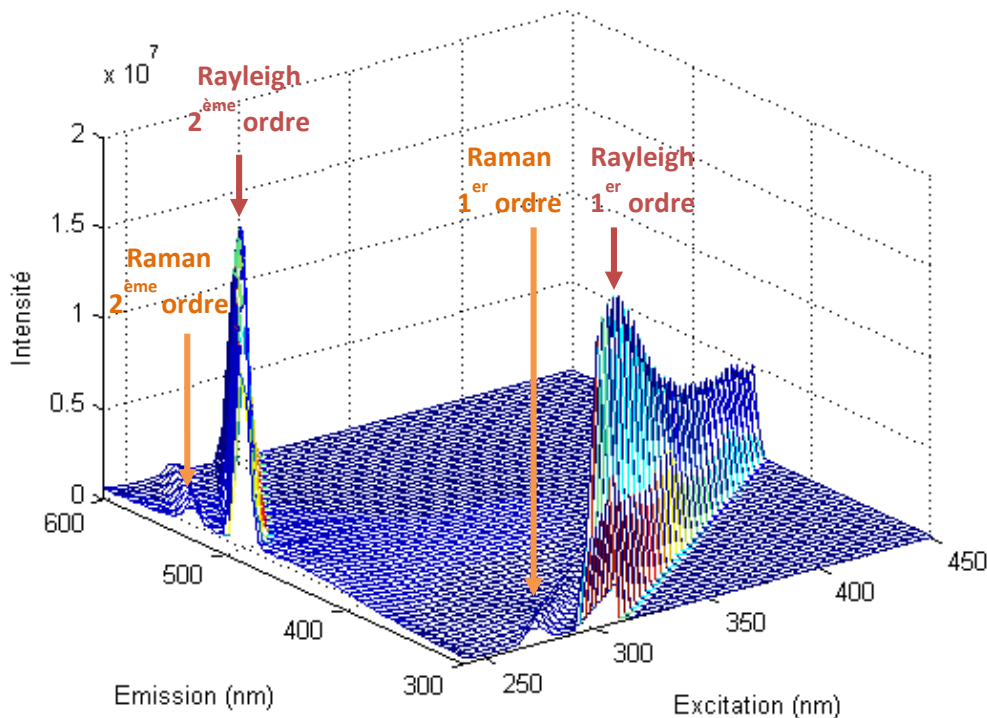


Figure 22 : Exemple d'une MEEF contenant les raies Rayleigh et Raman de premier et second ordres.

Dans une MEEF, les diffusions Rayleigh et Raman du premier et second ordres sont toujours superposées aux spectres d'émission des différents fluorophores, mais elles peuvent être corrigées par la soustraction de la MEEF du solvant ou par des outils mathématiques tels que ceux inclus dans l'analyse PARAFAC.

### II.7.3.2 Principe de PARAFAC

PARAFAC (Parallel Factor Analysis) est une méthode mathématique de décomposition des données multivariées. Développé à l'origine par Harshman (1970) pour des études psychométriques, ce modèle est de nos jours très largement utilisé dans la décomposition des spectres de fluorescence 3D en MEEF de fluorophores distincts permettant de caractériser et de quantifier diverses fractions de la MOD.

Contrairement au modèle ACP, PARAFAC est un modèle trilinéaire. Il utilise une méthode itérative des moindres carrés pour décomposer un jeu de données contenant toutes les MEEF enregistrées en un ensemble de termes trilinéaires suivant l'équation 11 tout en minimisant la somme des carrés des résidus  $\epsilon_{ijk}$ . Après plusieurs itérations successives, la solution de l'équation est trouvée quand un minimum global est atteint.

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + \epsilon_{ijk} \quad \text{Équation 11}$$

$x_{ijk}$  correspond à l'intensité de fluorescence de l'échantillon  $i$  à la longueur d'onde d'émission  $j$  et à la longueur d'onde d'excitation  $k$ .  $\epsilon_{ijk}$  représente la variabilité non-expliquée par le modèle liée essentiellement aux bruits de fond.  $F$  correspond à tous les fluorophores contenus dans les échantillons.  $a_{if}$ ,  $b_{jf}$  et  $c_{kf}$  correspondent respectivement à la concentration du fluorophore  $f$  dans l'échantillon  $i$ , au spectre d'émission du fluorophore  $f$  à la longueur d'onde  $j$  et au spectre d'excitation du fluorophore  $f$  à la longueur d'onde  $k$ . La Figure 23 illustre le principe général de la décomposition des MEEF par le modèle PARAFAC.

Le modèle PARAFAC a pour avantage principal de donner une solution unique si le bon nombre de fluorophores est utilisé dans la modélisation (Bro, 1997). Il admet toutefois plusieurs hypothèses. Premièrement, la variation de la concentration en fluorophores doit impliquer une modification dans l'intensité de fluorescence et non un changement dans l'allure des spectres d'excitation et d'émission. Ensuite, les effets de filtre interne qui peuvent parasiter la lecture des MEEF doivent être minimisés. En effet, quand les concentrations en fluorophores dans un échantillon sont très élevées, une partie des photons incidents est absorbée avant d'atteindre le centre de la cellule, ce qui a pour

effet de diminuer l'intensité de fluorescence. La dilution de l'échantillon permet de remédier à ce phénomène parasite. C'est pourquoi tous les échantillons de la Selle Rivière ayant une concentration supérieure à 2,0 mg L<sup>-1</sup> de COD ont été dilués avant l'analyse de la MOD par spectroscopie de fluorescence. Enfin, les échantillons du jeu de données ne doivent pas être trop hétérogènes en termes de composition en fluorophores et d'intensités de fluorescence (Stedmon et Bro, 2008).

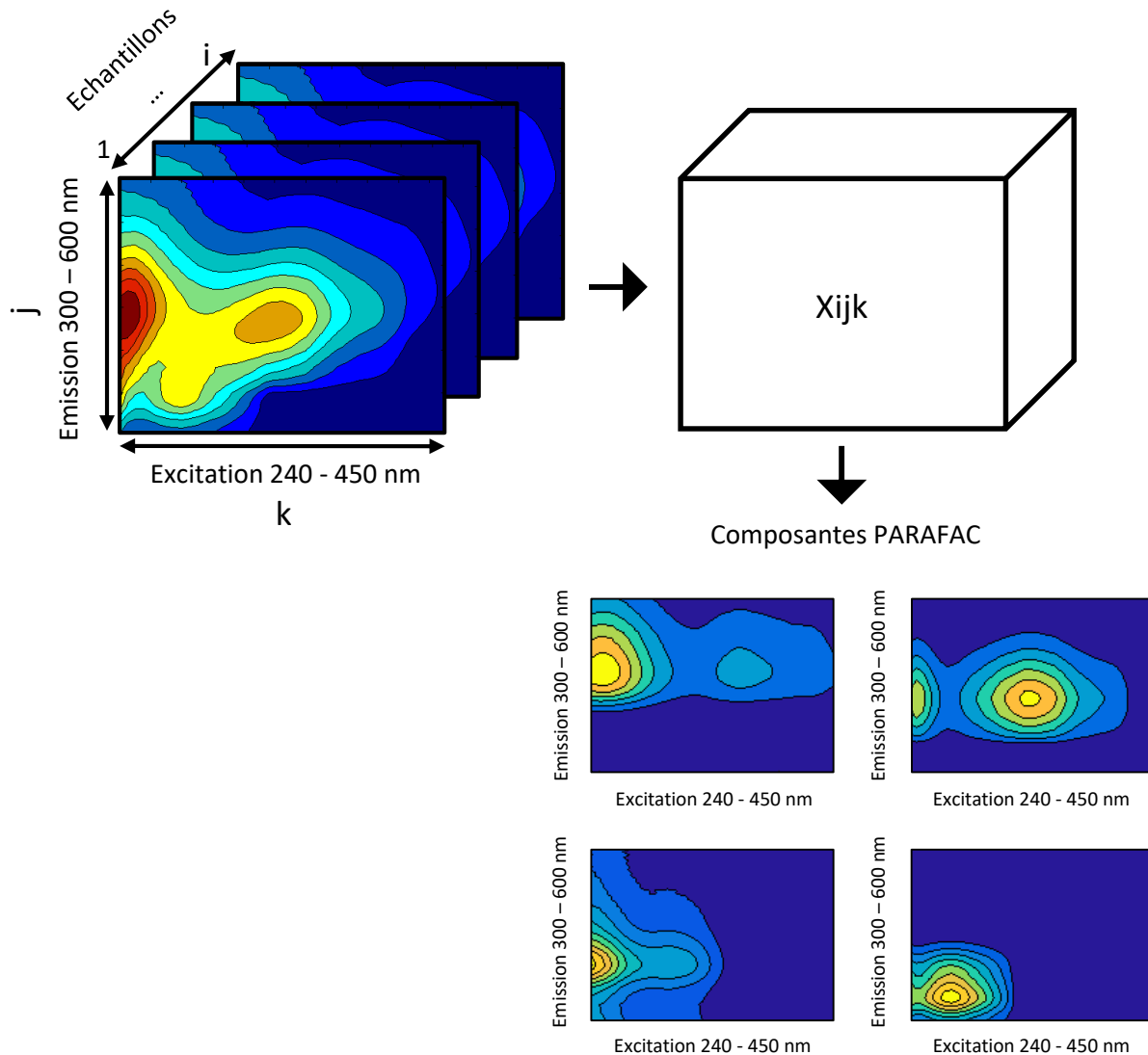


Figure 23 : Principe général de la décomposition des MEEF en composantes par l'analyse PARAFAC.

### II.7.3.3 Construction du modèle PARAFAC

Tout comme les modèles ACP, la modélisation PARAFAC a été réalisée grâce au logiciel PLS\_Toolbox (Eigenvector Research, Inc.) et MATLAB R2012b (The MathWorks, Inc.). Le principe de la modélisation réalisée peut être découpé en 3 étapes : (i) prétraitement des données ; (ii) modélisation des MEEF ; et (iii) validation du modèle avec le bon nombre de composantes.

### II.7.3.3.1 Prétraitement des données

Dans un premier temps, la MEEF de l'échantillon i a été normalisée par rapport à sa concentration en COD afin de pouvoir faire une comparaison des MEEF entre elles par la suite. Après avoir regroupées toutes les MEEF en un seul jeu de données, les raies de diffusion Rayleigh et Raman ont été corrigées grâce aux fonctions de la PLS\_Toolbox (Figure 24).

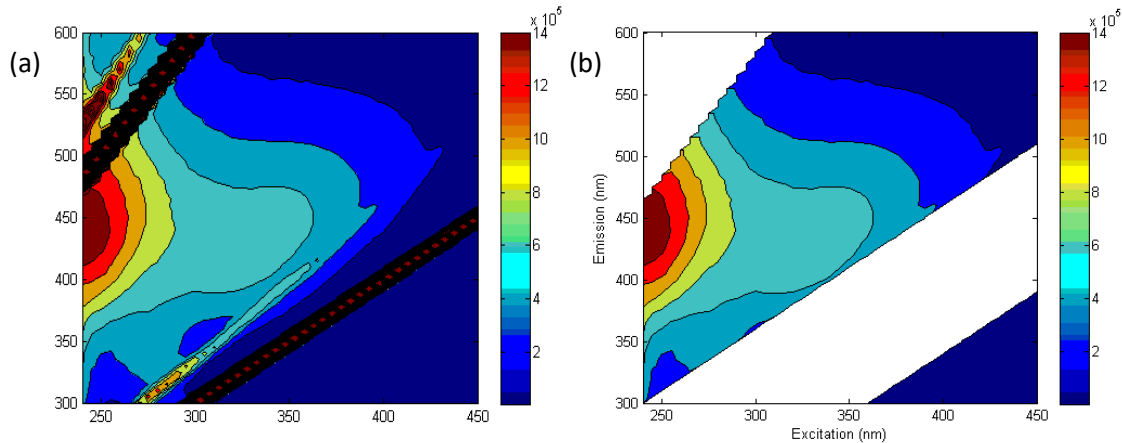


Figure 24 : a) Diagramme de contour d'une MEEF contenant les raies de diffusion Rayleigh et Raman b) diagramme de contour d'une MEEF corrigée.

Avant de procéder à la modélisation, il est important de visualiser toutes les MEEF corrigées. C'est ainsi que quelques échantillons aberrants (outliers) ont été détectés parmi le jeu de données de la Selle Rivière. Par exemple, la Figure 25 illustre une MEEF avec 2 pics parasites aux longueurs d'onde d'excitation 285 nm et 305 nm qui sont probablement liés à un problème instrumental lors de l'acquisition des données. N'étant pas représentatif de l'ensemble des données, ces outliers ont été supprimés du jeu de données.

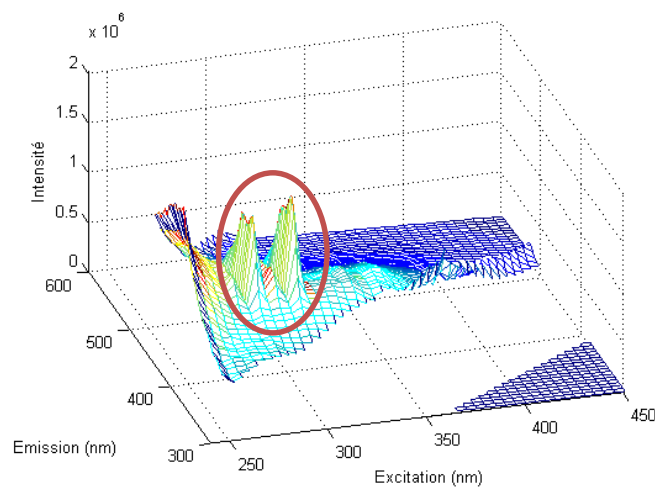


Figure 25 : Exemple d'une MEEF d'un échantillon aberrant (outlier).



### II.7.3.3.2 Modélisation PARAFAC

La modélisation PARAFAC a été exécutée sur une base de plusieurs options. Des contraintes de non-négativité ont été appliquées aux 3 dimensions  $i$ ,  $j$  et  $k$  (échantillons, émission et excitation) car l'intensité de fluorescence d'un échantillon et les longueurs d'onde ne peuvent pas admettre des valeurs négatives. L'option d'initialisation des loadings, a été fixée à 10. Cette option détermine la façon d'obtenir une estimation initiale des loadings, elle est ainsi définie sur le meilleur des dix ajustements répétés à partir d'une estimation aléatoire. Ces ajustements initiaux ne fonctionnent que pendant quelques itérations, puis le meilleur ajustement est choisi comme hypothèse initiale. Pour des données faciles à modéliser, il est possible d'utiliser des méthodes d'initialisation légèrement plus simples. Mais pour être sûr, l'initialisation plus conservatrice a été utilisée ici. La valeur choisie convient bien à des modèles présentant de nombreuses composantes de fluorescence ou aux modèles convergeant vers des minima locaux. Typiquement, un modèle converge vers un minimum local quand ce même modèle exécuté plusieurs fois donne des résultats différents. L'utilisation d'un grand nombre d'itérations permet également de pallier ce problème, mais aussi d'accélérer le processus de modélisation. De ce fait, le nombre d'itérations de tous les modèles réalisés a été fixé à 20 000.

Plusieurs modèles avec des nombres différents de composantes (2, 3, 4, 5, ...) doivent être explorés avant d'estimer le bon nombre de composante présente dans l'ensemble du jeu de données. La comparaison de l'allure des spectres d'émission et d'excitation des composantes entre chaque modèle permet de faire une première estimation du bon nombre de composante. Les modèles sont ensuite optimisés en supprimant les échantillons et/ou les longueurs d'onde qui ne sont pas représentatifs de l'ensemble des données. L'analyse de la somme des carrés des résidus des dimensions  $i$ ,  $j$  et  $k$  permettent de détecter ces outliers. La Figure 26 illustre le cas d'un jeu de données de 41 échantillons avec 2 échantillons (29 et 38) ayant une somme des carrés des résidus supérieure au seuil de confiance fixé à 99 %. Ces échantillons sont donc considérés comme des outliers.

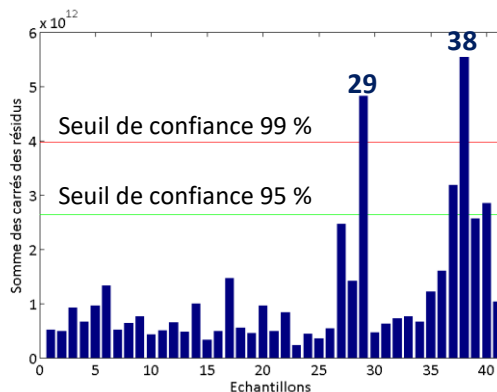


Figure 26 : Exemple d'échantillons aberrants (Echantillon N°29 et 38).

Un premier modèle est exécuté sans ces outliers. Puis ils sont réinjectés dans le jeu de données et le modèle est de nouveau exécuté. Si l'allure des spectres d'émission et d'excitation des composantes change, ces outliers sont définitivement considérés comme étant non-représentatifs et sont supprimés du jeu de données. Cependant, si l'allure des spectres ne change pas, ces outliers peuvent alors être laissés dans le jeu de données.

### II.7.3.3 Validation du modèle

La validation du modèle est l'étape la plus importante dans la modélisation PARAFAC car elle permet de valider le choix du nombre de fluorophores présents dans l'ensemble des échantillons. Plusieurs éléments, décrits ci-dessous, doivent être analysés car il n'existe pas de méthode unique pour la validation d'un modèle PARAFAC.

**Analyse des résidus** - L'erreur sur le résidu doit être minimale. Le diagramme des résidus doit représenter un bruit de fond instrumental et non la présence de fluorophore. Cela permet de savoir si la totalité des données de la MEEF a été prise en compte dans la modélisation des MEEF.

**Analyse des propriétés spectrales de chaque composante** - Les allures des spectres d'excitation et d'émission de chaque composante doivent avoir un recouvrement minimal et ne doivent pas présenter de changements abrupts sur des gammes de longueur d'onde restreintes. Les spectres d'excitation peuvent avoir plusieurs maxima, tandis que les spectres d'émission doivent présenter qu'un seul maximum.

**Analyse du core consistency** - L'approche du core consistency vérifie l'ajustement des données au modèle PARAFAC. Les modèles PARAFAC valides ont un core consistency proche de 100 %. Les modèles sont dits instables quand le core consistency est d'environ 50 % et les modèles invalides (causés par des données non-trilinéaires, ou par un modèle ayant trop de composantes) ont des core consistency souvent proches de zéro ou sont négatifs. Cependant, il s'est avéré que l'utilisation seule du core consistency comme critère de validation pour des modèles avec des données de la MOD n'est pas la meilleure façon de procéder (Murphy et al., 2013).

**Split-half analysis** - Le split-half analysis consiste à diviser l'ensemble des données en deux groupes de taille égale et les modéliser indépendamment. Les options ainsi que le nombre de composantes choisis doivent être identiques aux sous-groupes mais également à ceux appliqués à l'ensemble du jeu de données. Les allures des spectres d'excitation et d'émission des composantes des 2 sous-groupes sont comparées entre elles et doivent être similaires. Dans notre cas, un pourcentage de similarité a été déterminé en calculant la corrélation entre les spectres d'excitation et d'émission des différentes composantes des 2 sous-groupes.

## II.8 Conclusions

Au cours de ce chapitre, la Selle Rivière a tout d'abord été choisie, en accord avec l'Agence de l'Eau qui cofinance cette thèse, comme notre site d'étude pour y mener une compréhension approfondie des apports en contaminants, ainsi que de leurs comportements dans la masse d'eau. L'objectif opérationnel de ce travail pour l'Agence étant de pouvoir proposer des actions efficaces de reconquête de la qualité de l'eau de la Selle Rivière, notamment en aval du Cateau-Cambrésis. Notre stratégie d'étude se base donc sur l'ensemble du linéaire de la Selle Rivière avec une observation temporelle multi-échelle (prélèvements ponctuels, prélèvements intégratifs, et mesures haute fréquence), principalement sur l'année 2016. En 2017, des campagnes de mesure ciblées sur les STEU et les eaux souterraines ont également eu lieu.

Ne pouvant pas suivre tous les traceurs de contaminations de la Selle Rivière, un choix a dû être fait et la liste regroupe des paramètres physico-chimiques, les sels nutritifs, certaines espèces inorganiques et notamment les métaux traces, plusieurs produits phytosanitaires, deux composés pharmaceutiques et la caféine, ainsi que la matière organique dissoute. En ce qui concerne les analyses de données de la mesure haute fréquence et de la caractérisation de la matière organique par fluorescence, l'utilisation d'outils mathématiques et statistiques a été indispensable. Nous avons en effet été amenés à utiliser les analyses en composantes principales et PARAFAC faisant ainsi l'objet d'une présentation minutieuse au cours de chapitre.

Les 3 derniers chapitres sont maintenant dédiés à la présentation et à l'analyse des résultats les plus pertinents obtenus et collectés au cours de cette thèse. Pour rappel, le Chapitre III est consacré au fonctionnement général de la Selle Rivière avec une analyse des données sur tout le linéaire à l'aide des prélèvements ponctuels et intégratifs, hors caractérisation de la matière organique. Le Chapitre IV, rédigé sous forme d'un article en anglais se réfère uniquement aux résultats liés à la mesure haute fréquence alors que le Chapitre V se concentre tout particulièrement sur les caractéristiques de la matière organique dissoute, où le questionnement central est finalement sa potentielle utilisation en tant que traceur des masses d'eau et/ou des apports anthropiques.



## **Chapitre III**

---

Fonctionnement général de la Selle Rivière



### **III.1 Introduction**

Ce premier chapitre de résultats a pour objectif de mieux comprendre le fonctionnement général de la Selle Rivière au travers de l'étude de plusieurs paramètres généraux, de contaminants inorganiques (métaux et sels nutritifs) et organiques (produits phytosanitaires et médicaments ciblés) le long de la rivière. Dans un premier temps, une cartographie de la qualité d'eau de l'ensemble de la Selle Rivière a été réalisée par prélèvements ponctuels d'eau de surface en se focalisant sur 8 points de prélèvement en avril 2016 et 9 points de prélèvement en octobre 2016, de sa source principale jusqu'à la confluence avec le canal de l'Escaut. Des échantillonneurs passifs (DGT et POCIS) ont également été déployés le long de la rivière lors de plusieurs campagnes. Finalement, une campagne de prélèvements ponctuels d'eaux souterraines (5 points de prélèvement) a été co-organisée avec le prestataire de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie en 2018 spécifiquement pour les composés organiques, les éléments majeurs et les métaux traces.

Dans un second temps, un accent tout particulier a été mis sur les apports issus des 4 principales stations d'épuration que sont de l'amont vers l'aval : le Cateau-Cambrésis, Solesmes, Saulzoir et Noyelles sur Selle. Au cours de cette campagne en mars 2017, des prélèvements ponctuels et le déploiement des échantillonneurs passifs ont été réalisés en amont, en sortie et en aval de chaque STEU dans la rivière. Toujours concernant les apports, plusieurs mesures dans les affluents de la Selle (les Essarts et le Richemont) ont également été réalisées et seront présentées en termes de concentrations et de flux.

### **III.2 Régime hydrologique de la Selle Rivière**

Afin de mieux comprendre la dynamique des éléments chimiques dans un cours d'eau, il est important de connaître le régime hydrologique de ce dernier qui peut être évalué via la détermination des hauteurs d'eau et des débits pour des régimes s'échelonnant des hautes eaux (crues) aux basses eaux (étiages). Il existe plusieurs types de régime hydrologique : le régime glaciaire ; pluvial et pondéré (Lambert, 1995). Le régime glaciaire se caractérise par une période d'étiage hivernal et une période de crue estivale due à la fonte des neiges. Le régime pluvial et le régime pondéré se caractérisent par une alternance de hautes eaux en hiver et basses eaux en été. Néanmoins, il existe un plus fort contraste entre ces deux périodes pour le régime pluvial. La grande majorité des masses d'eau continentales est caractérisée par un régime pluvial (Lambert, 1995). En effet, les débits moyens des cours d'eau sont très dépendants de la pluviométrie. Cependant, la répartition des débits dans l'année est également liée à d'autres facteurs naturels telle que la géologie du bassin versant, ou à des facteurs artificiels tels que les prélèvements d'eau et les rejets de stations d'épuration (Lambert, 1995).

L'étude du régime hydrologique de la Selle Rivière a été réalisée en traitant les données hydrométriques de la base de données nationale HYDRO de la DREAL (MEDDE, 2018). Un débit moyen annuel de  $2,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  et un débit d'étiage quinquennal de  $1,6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  ont été calculés entre 1983 et 2017. Ce débit moyen annuel ne semble pas suivre de tendance générale particulière (Figure 27a). Toutefois, la Figure 27b montre que les débits moyens mensuels se caractérisent par une assez grande stabilité.

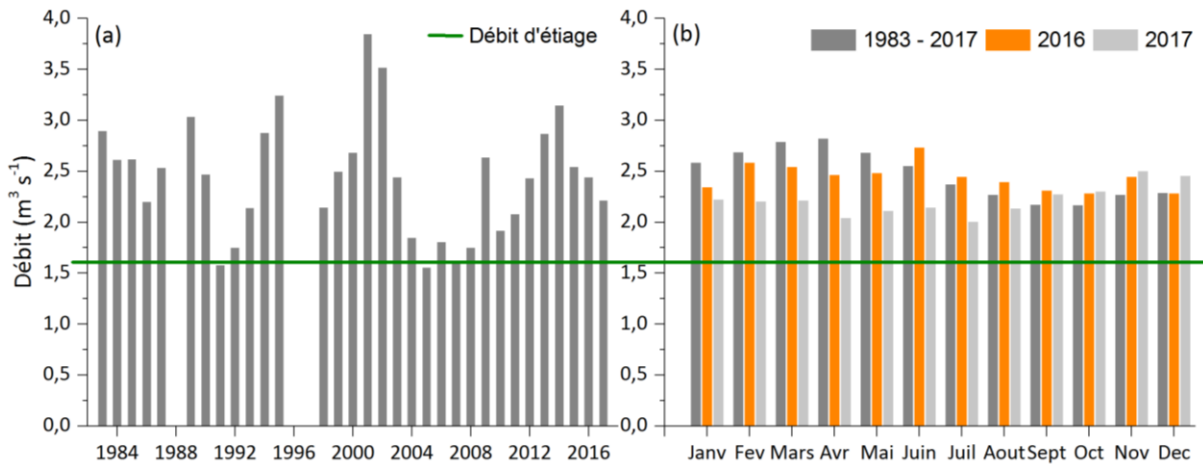


Figure 27 : Evolution du débit de la Selle Rivière : a) débit moyen annuel entre 1983 et 2017 et b) débit moyen mensuel de 1983 à 2017, 2016 et 2017 (Source : Données de la banque HYDRO, Station E1726020 La Selle à Denain).

En effet, un débit moyen de  $2,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  et  $2,3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  a été calculé pour la période de hautes eaux (janvier à juin) et pour la période de basses eaux (juillet à décembre) respectivement. De 1983 à 2017, un écart de 16 % a été calculé entre ces deux périodes. Ce pourcentage est encore moins marqué pour 2016 et 2017 lors de nos différentes campagnes de mesures. Ce résultat nous a permis de déduire que le régime hydrologique de la Selle Rivière est pondéré par les eaux souterraines. De plus, une étude réalisée en 2011 par le BRGM (Pickaert et Quide, 2011) montre que le débit de la Selle Rivière à Denain suit l'évolution du niveau piézométrique (Pz) de l'aquifère à Neuville et dans une moindre mesure à Pommereuil (Figure 28). Grâce aux mesures de débits réalisées par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie le long de la Selle Rivière en mai et en juin 2016, le débit moyen a été tracé en fonction de la distance. La source principale de la rivière (Molain) est représentée par le point kilométrique 0. La Figure 29 montre que le débit moyen augmente de façon linéaire ( $R^2 = 0,97$ ) d'amont en aval de la rivière. Cette augmentation linéaire du débit peut être expliquée par des échanges nappe-rivière de façon relativement continue sur tout le linéaire de la rivière. Par ailleurs, ces données mettent également en avant les faibles apports d'eau des affluents de la Selle (les Essarts et le Richemont), ainsi que des quatre STEU le long de la rivière car le débit ne semble pas augmenter par paliers successifs (voir la section III.6).



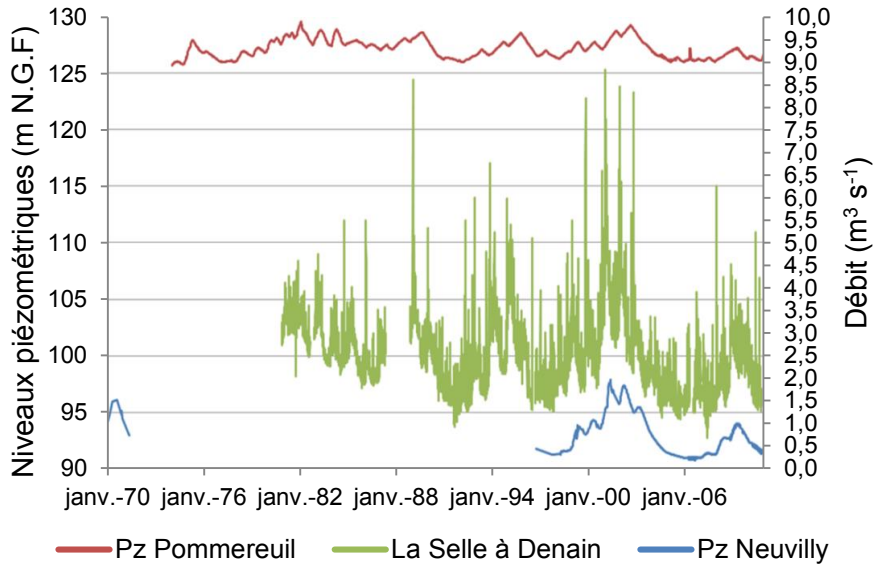


Figure 28 : Chroniques piézométriques et débitmétriques disponibles pour le bassin versant Selle - Escaut [Figure modifiée du rapport final de Pickaert et Quide (2011)].

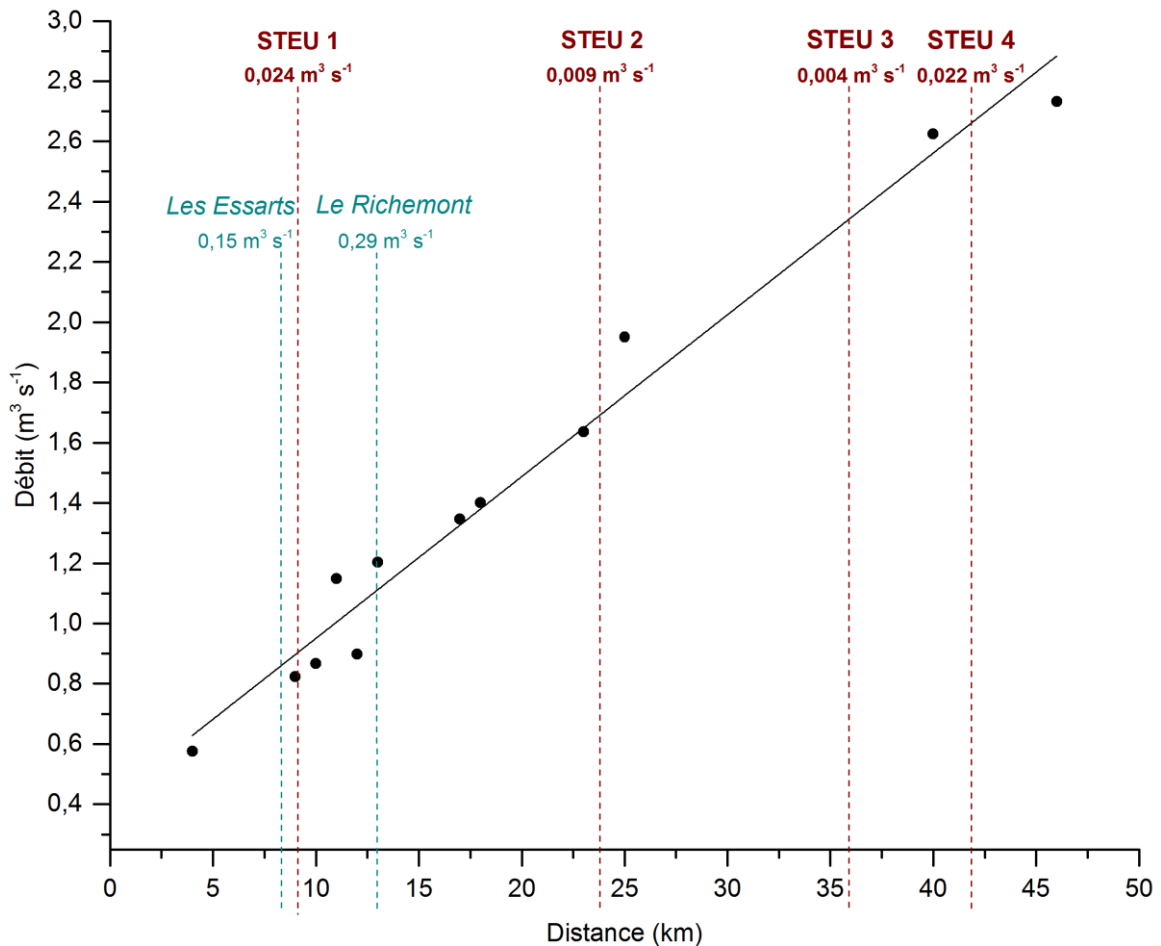


Figure 29 : Evolution du débit moyen entre mai et juin 2016 le long de la Selle Rivière (Source : Données Agence de l'Eau Artois-Picardie), dans les Essarts et le Richemont, et les débits moyens des STEU mesurés en mars 2017.

### III.3 Evolution spatio-temporelle des paramètres généraux dans la Selle Rivière

Dans un premier temps, les prélèvements ponctuels d'eau de surface réalisés en avril et en octobre 2016 nous ont permis de suivre l'évolution spatio-temporelle par temps sec de plusieurs paramètres généraux (température de l'eau, pH, taux de saturation en oxygène dissous, carbone organique dissous et conductivité) et des nutriments (nitrates et phosphates) dans la Selle Rivière (Figure 30, 31 et Tableau 10). Il est à noter que les mesures en octobre 2016 correspondent à la moyenne de la campagne de mesure du 14 et du 24 octobre 2016. Les mesures dans les eaux souterraines réalisées par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP) entre mai et juillet 2016 sont également présentées dans le Tableau 10. Enfin, des coefficients de corrélation de Pearson entre les paramètres généraux ont été calculés et sont résumés dans le Tableau 11.

A la présentation des résultats s'ajoute l'idée de les comparer aux valeurs seuils des paramètres de l'état physico-chimique de la Selle Rivière. Ainsi, les valeurs minimum et maximum du pH, les valeurs moyennes du taux de saturation en oxygène dissous, carbone organique dissous, nitrates et phosphates ont été comparées aux valeurs limites des paramètres physico-chimiques généraux des différentes classes de l'état écologique des cours d'eaux définies par la DCE (Tableau 12). Cette comparaison est néanmoins approximative car d'un point de vue réglementaire les données expérimentales devraient être traitées en terme de percentile 90 (ou P10 pour l'oxygène dissous).

**Température de l'eau** - Les températures moyennes de l'eau observées en avril 2016 ( $10,7 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) et en octobre 2016 ( $10,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ) sont sensiblement proches et aucune tendance spatiale n'a été observée (Figure 30a). Ces températures étaient proches de celle de l'air en avril 2016 ( $10^\circ\text{C}$ ) et en octobre 2016 ( $9^\circ\text{C}$ ), mais également des températures moyennes mesurées dans les eaux souterraines ( $11,5^\circ\text{C}$ ). Le régime hydrologique pondéré par la nappe peut expliquer ces valeurs constantes. En effet, les rivières qui sont alimentées principalement par les eaux souterraines présentent une grande stabilité thermique (Sear et al., 1999) contrairement à celles qui sont alimentées principalement par les pluies (apports de surface). C'est notamment le cas de la Marque Rivière localisée dans le bassin Artois-Picardie, où les amplitudes de températures peuvent atteindre la dizaine de degrés (Ivanovsky, 2016).

**pH** - En octobre 2016, le pH était relativement constant d'amont en aval de la rivière, contrairement en avril 2016 où les plus faibles valeurs de pH ont été mesurées vers l'aval de la rivière (Figure 30b). Les amplitudes du pH dans les eaux de surface en avril (minimum de 6,4 u.pH et maximum de 7,9 u.pH) et en octobre (minimum de 7,6 u.pH et maximum de 8,1 u.pH) étaient plus importantes que celles dans les eaux souterraines (minimum de 7,2 u.pH et maximum de 7,4 u.pH).

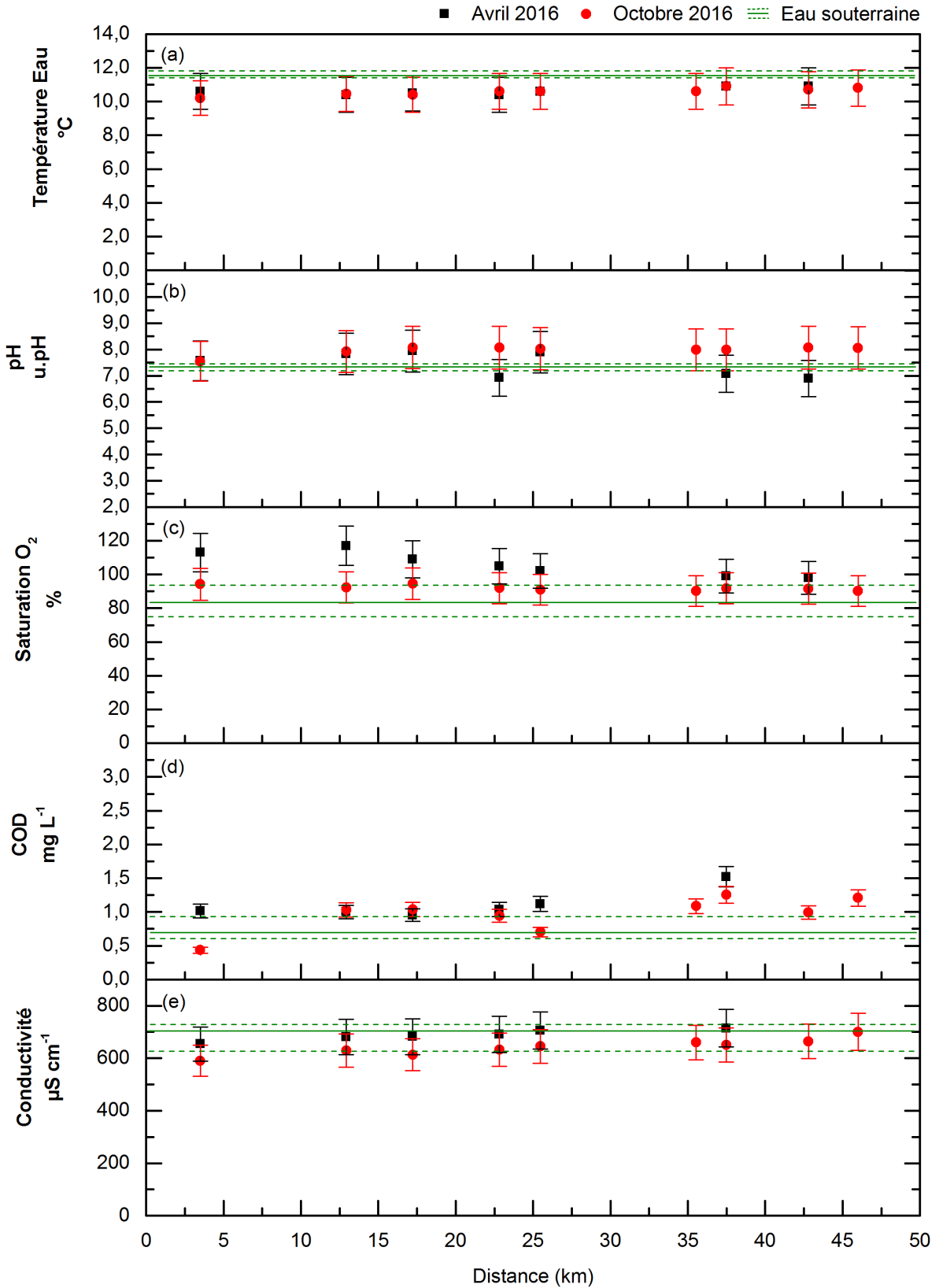


Figure 30 : Evolution des paramètres généraux le long de la Selle Rivière en avril et octobre 2016 : a) Température de l'eau ; b) pH ; c) taux de saturation en oxygène dissous ; d) carbone organique dissous (COD) et e) conductivité. Le trait plein de couleur verte représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits pointillés représentent les valeurs minimum et maximum dans les eaux souterraines.

Tableau 10 : Données des paramètres généraux mesurés dans la Selle Rivière en avril 2016 et en octobre 2016 et dans les eaux souterraines de mai à juillet 2016.

	Eau de surface								Eau souterraine		
	Avril 2016				Octobre 2016				Mai - Juillet 2016		
	Moyenne	Ecart-type	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Min	Max	Moyenne	Min	Max
Température (°C)	10,7	0,2	10,4	11,0	10,6	0,2	10,2	10,9	11,5	11,4	11,9
pH (u.pH)	7,3	0,6	6,4	7,9	8,0	0,2	7,6	8,1	7,3	7,2	7,4
Saturation O <sub>2</sub> (%)	104	9	91	117	92	2	90	95	83	75	93
COD (mg L <sup>-1</sup> )	1,3	0,4	1,0	2,0	1,0	0,3	0,4	1,3	0,7	0,6	0,9
Conductivité (µS cm <sup>-1</sup> )	708	45	654	802	643	32	591	701	701	619	779
Nitrates (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	36	5	25	39	39	3	33	41	41	32	49
Phosphates (mgPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> L <sup>-1</sup> )	0,7	0,1	0,6	0,9	-	-	-	-	0,2	0,2	0,2

Tableau 11 : Valeurs des coefficients de corrélation de Pearson entre les paramètres généraux dans la Selle Rivière (R critique = 0,50).

	Débit	Température	Conductivité	pH	Saturation O <sub>2</sub>	COD	Nitrates	Phosphates
Débit	1,00							
<b>Température</b>	<b>0,85</b>	1,00						
<b>Conductivité</b>	<b>0,67</b>	<b>0,70</b>	1,00					
pH	-0,27	-0,36	<b>-0,70</b>	1,00				
<b>Saturation O<sub>2</sub></b>	<b>-0,51</b>	-0,35	0,08	-0,11	1,00			
<b>COD</b>	<b>0,71</b>	<b>0,85</b>	<b>0,87</b>	<b>-0,64</b>	-0,10	1,00		
Nitrates	0,46	0,09	0,06	0,24	-0,46	0,03	1,00	
<b>Phosphates</b>	<b>-0,51</b>	-0,34	-0,43	0,18	0,25	-0,29	-0,42	1,00

Tableau 12 : Valeurs limites des paramètres physico-chimiques généraux des classes d'état écologique des cours d'eaux définies par la DCE.

Paramètres physico-chimiques	Très bon	Bon	Moyen	Médiocre	Mauvais
Saturation en O <sub>2</sub> dissous (%)	>90	90 - 70	70 - 50	50 - 30	<30
Minimum pH (u.pH)	>6,5	6,5 - 6	6 - 5,5	5,5 - 4,5	<4,5
Maximum pH (u.pH)	<8,2	8,2 - 9	9 - 9,5	9,5 - 10	>10
COD (mg L <sup>-1</sup> )	<5	5 - 7	7 - 10	10 - 15	>15
Nitrates (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	<10	10 - 50	>50	-	-
Phosphates (mgPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> L <sup>-1</sup> )	<0,1	0,1 - 0,5	0,5 - 1	1 - 2	>2

Ceci est probablement dû aux phénomènes de photosynthèse/respiration et/ou de dégradation plus importants dans les eaux de surface. De plus, les prélèvements ont été réalisés sur la journée de l'amont vers l'aval, avec donc une possibilité d'évolution des valeurs en fonction de l'irradiation solaire et de la température. D'un point de vue réglementaire, le pH ne semble pas poser de problème, même par temps de pluie (voir le Chapitre IV).

**Taux de saturation en oxygène dissous** - Le taux de saturation en oxygène dissous enregistré était en moyenne plus important en avril 2016 ( $104 \pm 9 \%$ ) qu'en octobre 2016 ( $92 \pm 2 \%$ ), et plus particulièrement sur les 25 premiers kilomètres de la rivière (Figure 30c). Ceci peut facilement s'expliquer par l'accroissement de la production primaire en début de printemps, notamment par les macrophytes, qui augmenterait la teneur en oxygène dissous dans la colonne d'eau. Les premiers 25 km de la rivière pourraient aussi représenter un milieu moins dégradé que l'aval, où les teneurs étaient légèrement plus faibles alors même que les prélèvements ont été réalisés plus tard dans la journée. Néanmoins, l'état reste bon pour ce paramètre sur tout le linéaire par temps sec contrairement au temps de pluie qui donne des résultats nettement plus problématiques (voir le Chapitre IV). Enfin, dans les eaux souterraines les teneurs en oxygène dissous sont plus faibles mais le régime relativement turbulent du cours d'eau ré-oxygène efficacement l'eau surnageante.

**COD** - Les teneurs moyennes en carbone organique dissous (COD) ne semblent pas évoluer significativement entre avril ( $1,3 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) et octobre 2016 ( $1,0 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ). Néanmoins, il semblerait qu'il y ait une légère augmentation du COD d'amont en aval de la rivière, plus particulièrement en avril (Figure 30d). Etant donné que les campagnes ont été réalisées par temps sec, cette évolution peut traduire des apports urbains variables dans le cours d'eau mais également des mécanismes de dégradation de la matière organique ce qui paraîtrait normal au vu de la distribution de la population dans le bassin versant. Une fraction de cette matière organique (environ 50 %) provient aussi de la nappe (Tableau 10), probablement sous forme de molécules relativement réfractaires à la dégradation comme les substances humiques (voir le Chapitre V). Ce paramètre n'est toutefois pas critique vis-à-vis de l'état physico-chimique par temps sec. Par temps de pluie (voir le Chapitre IV), le carbone organique mesuré par les stations automatiques de l'Agence de l'Eau atteint des valeurs très importantes (en particulier en aval), parfois supérieures à  $50 \text{ mg L}^{-1}$  mais ces données prennent aussi en compte une partie du carbone organique particulaire étant donnée qu'en amont du COT-mètre, seul un vortex est sensé éliminer les particules. Il n'en reste pas moins que ces apports peuvent dégrader sporadiquement l'état de la Selle Rivière. Nous reviendrons largement au cours du Chapitre V sur la caractérisation de la matière organique dissoute par spectroscopie de fluorescence qui a permis de mettre en évidence ses sources et sa nature.

**Conductivité** - La conductivité moyenne enregistrée en avril 2016 ( $708 \pm 45 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) est visiblement proche de celle observée en octobre 2016 ( $643 \pm 32 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) mais également de la valeur moyenne mesurée dans les eaux souterraines ( $701 \mu\text{S cm}^{-1}$ ). Lors de ces deux périodes de prélèvements, une tendance à l'augmentation a été observée de l'amont vers l'aval de la rivière (Figure 30e). Cette variation peut être liée à l'augmentation de la conductivité des eaux souterraines en aval (augmentation d'environ 10 %) et/ou aux apports urbains, souvent enrichis en sels dissous. A titre d'exemple, les valeurs de conductivité en sortie des STEU le long de la Selle par temps sec sont généralement de l'ordre de  $1000 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Enfin, des valeurs de pH plus faibles en aval favoriseraient la dissolution partielle des carbonates, ce qui contribue alors à l'augmentation de conductivité.

**Nutriments** - La Figure 31a montre qu'aucune tendance saisonnière n'a été observée pour les nitrates ( $36 \pm 5 \text{mgNO}_3^- \text{L}^{-1}$  en avril 2016 et  $39 \pm 3 \text{mgNO}_3^- \text{L}^{-1}$  en octobre 2016) à l'échelle globale de la Selle Rivière.

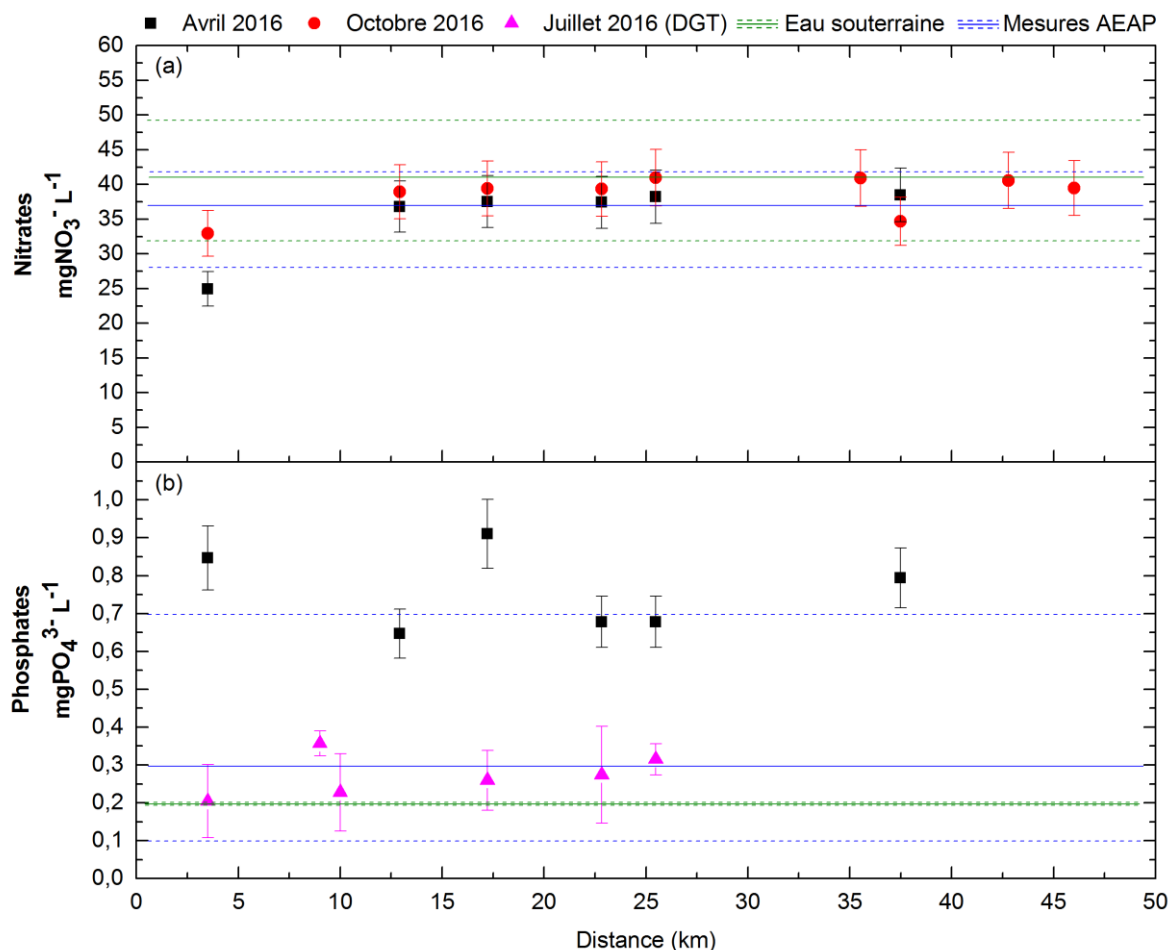


Figure 31 : Evolution des nutriments le long de la Selle Rivière, d'amont à l'aval en avril et octobre 2016 : a) nitrates et b) phosphates. Le trait plein de couleur verte représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits en pointillés verts représentent les valeurs minimum et maximum dans les eaux souterraines. Le trait plein de couleur bleue représente la valeur moyenne et les traits en pointillés bleus représentent les valeurs minimum et maximum mesurées par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie.

Les nitrates voient leurs concentrations légèrement augmenter mais elles restent très proches de celles relevées dans les eaux souterraines ( $41 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ). Ceci est caractéristique des rivières alimentées principalement par la nappe. Jarvie et al. (2005) ont également mesuré des concentrations de nitrates similaires dans les eaux de surface et les eaux souterraines du bassin versant de Hampshire Avon qui est dominé par les eaux souterraines. Les nitrates dans la Selle Rivière proviendraient donc majoritairement de la nappe. Enfin, même si les teneurs en nitrates ne déclassent pas l'état physico-chimique, elles restent proches de la valeur seuil de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  qui pourrait être abaissée significativement à l'avenir dans le cadre de plans d'action contre l'eutrophisation. Ce paramètre est donc à surveiller, particulièrement dans les eaux souterraines où le pic de nitrates lié aux pratiques agricoles passées n'est pas encore atteint. En effet, les suivis réalisés par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie dans les eaux souterraines du bassin versant de la Selle (5 points de prélèvement), montrent que globalement de 1978 à 2017 les concentrations en nitrates dans les eaux souterraines tendent à croître (Figure 32).

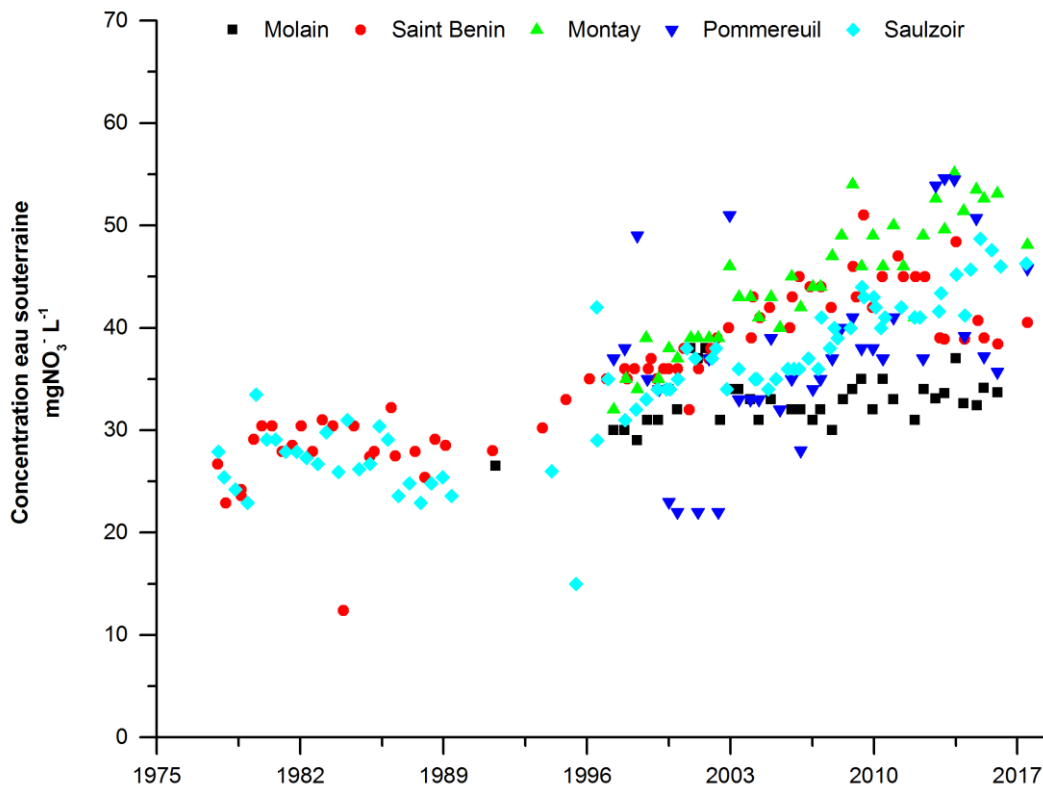


Figure 32 : Evolution des nitrates dans les eaux souterraines du bassin versant de la Selle de 1978 à 2017 (Source des données : Agence de l'Eau Artois-Picardie).

Pour les phosphates en octobre 2016 (Figure 31b), les concentrations mesurées par chromatographie ionique dans les eaux de surface étaient en dessous de la limite de détection ( $<0,1 \text{ mg L}^{-1}$ ). En avril, de l'amont vers l'aval de la rivière, les concentrations en phosphates ne semblent pas suivre de

tendance particulière avec des teneurs élevées qui dégradent l'état physico-chimique et des teneurs dans la nappe significativement plus faibles ( $0,2 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ ). Cet apport important de P est relativement surprenant car il apparaît sur l'ensemble du linéaire, même proche de la source. Les échanges à l'interface eau-sédiment sont une autre piste pour le relargage du phosphore mais le milieu étant oxygéné, il est probable que les oxydes de fer puissent séquestrer quantitativement les phosphates. De plus, des zones importantes de la rivière sont dénuées de sédiment. Reste les apports urbains actuels qui contribueraient au flux de P transitant dans la rivière (voir la section III.6). Le suivi de l'Agence de l'Eau sur ce paramètre entre mai et juillet 2016 donne une moyenne à environ  $0,3 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$  avec une forte variabilité (concentrations minimale et maximale de  $0,1 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$  et  $0,7 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ , respectivement). Les résultats issus des échantillonneurs passifs (déploiement des DGT durant 6 campagnes en juillet) intègrent très bien ces différences de sorte que les concentrations se situent proches de la concentration moyenne de l'Agence de l'Eau, ce qui montre ici toute la pertinence de l'utilisation de cet outil. Ainsi, aux apports importants de phosphates par les eaux souterraines viennent se surimposer des apports d'origine probablement urbaine et variables temporellement.

**Corrélation entre les paramètres généraux** - Le calcul des coefficients de corrélation de Pearson ( $R$  critique = 0,50) montre que la température, la conductivité, le taux de saturation en oxygène dissous, le COD et les phosphates sont corrélés au débit de la rivière (Tableau 11). Etant donné que le débit augmente de façon linéaire le long de la Selle Rivière, une corrélation positive avec le débit, notamment la température ( $R = 0,85$ ), la conductivité ( $R = 0,67$ ) et le COD ( $R = 0,71$ ), indique une tendance à l'augmentation de ces paramètres de l'amont vers l'aval. A contrario, une corrélation négative montrerait une tendance à la baisse, ce qui est le cas pour le taux de saturation en oxygène dissous et les phosphates ( $R = -0,51$ ). Cependant, cette valeur est très proche du  $R$  critique (0,50) et ces tendances ne sont pas réellement robustes ; un jeu de données plus important permettrait de confirmer ou non cette tendance.

Finalement, au vu de ces premiers résultats, la Selle Rivière ne semble pas présenter une évolution significative entre avril et octobre 2016 pour la plupart des paramètres généraux mesurés. L'alimentation par la nappe par temps sec pourrait expliquer les valeurs constantes de température et de nitrates observées. Le calcul des coefficients de corrélation a permis de mettre en avant les paramètres qui présenteraient une tendance à l'augmentation, notamment le COD et la conductivité de l'amont vers l'aval. Par conséquent, il y aurait très probablement un apport diffus de pollution par temps sec relativement plus important que l'augmentation progressive du débit. Ces apports se caractérisent également par des taux moins importants en saturation d'oxygène en aval. Ainsi, l'état



physico-chimique du cours d'eau par temps sec montre que globalement la Selle Rivière est en bon état sauf par rapport aux phosphates et éventuellement aux nitrates si les valeurs seuils, à l'horizon 2027, sont revues à la baisse. L'apport de la mesure haute fréquence (Chapitre IV) permettra de prendre en compte les temps de pluie et de montrer la dynamique du cours d'eau vis-à-vis de ces paramètres.

### **III.4 Evolution spatio-temporelle des métaux dans la Selle Rivière**

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la composition chimique de la Selle Rivière du point de vue des métaux au sens large. La composition chimique d'une rivière est dominée par de nombreux processus parmi lesquels les processus de dissolution des roches, la précipitation des minéraux et l'interaction entre l'atmosphère et l'eau. A ces processus naturels vont s'ajouter l'ensemble des apports anthropiques (Sigg et al., 2014). Pour mener à bien cet état des lieux de la chimie de la Selle Rivière, des prélèvements ponctuels d'eau de surface ont été réalisés en février, avril et octobre 2016 dans le but d'étudier la distribution spatio-temporelle des métaux majeurs et traces le long de la Selle Rivière. Notons que comme pour les paramètres généraux présentés précédemment, les teneurs en métaux en octobre 2016 correspondent à la concentration moyenne de la campagne de mesure du 14 et du 24 octobre 2016. Des prélèvements d'eaux souterraines ont également été réalisés par notre équipe entre février et mars 2018. Le Tableau 13 résume les concentrations mesurées lors de ces campagnes. Dans le cas des métaux traces, une comparaison par rapport aux normes de qualité environnementale moyennes annuelles (NQE-MA) a été réalisée afin de se positionner sur la pollution en métaux. Pour estimer l'origine des apports en métaux dans la Selle Rivière (par la nappe et/ou anthropique), des coefficients de corrélation entre les métaux majeurs et traces ont été calculés. Enfin, nous nous sommes intéressés à la fraction labile des métaux traces obtenue par le déploiement des échantillonneurs passifs (DGT) qui a été réalisé en avril, juillet et octobre 2016.

#### **III.4.1 Variabilité spatio-temporelle des métaux majeurs**

L'analyse de la variabilité spatio-temporelle des éléments majeurs a permis d'avoir une idée de la composition chimique de la Selle Rivière (Figure 33) en calcium, magnésium, sodium, potassium et strontium. Ces éléments majeurs sont apportés principalement par des réactions d'altération de roches. Par exemple, le potassium et le sodium dans les eaux proviennent essentiellement de l'altération de feldspath et micas. De par la grande solubilité d'une partie des roches mères (notamment les carbonates), le calcium est le cation dominant dans les eaux (Meybeck, 1986; Sigg et al., 2014). De la même famille que le calcium, le strontium et magnésium se trouvent dans les eaux de surface et souterraines sous forme de carbonates (Sigg et al., 2014; Zhang et al., 2018).

Cependant, le strontium n'est pas l'élément le plus abondant dans les eaux de surface et est souvent inférieur aux teneurs en potassium (Meybeck, 1986).

**Ca, Mg et Sr** - La concentration moyenne en calcium observée dans l'eau de surface de la Selle Rivière en avril ( $131 \pm 4 \text{ mg L}^{-1}$ ) est sensiblement identique à celle mesurée en octobre 2016 ( $137 \pm 3 \text{ mg L}^{-1}$ ) et dans les eaux souterraines ( $130 \pm 9 \text{ mg L}^{-1}$ ). De plus, la distribution spatiale du calcium le long de la rivière est plutôt constante (Figure 33a). La concentration moyenne mesurée en février 2016 était légèrement plus faible ( $116 \pm 8 \text{ mg L}^{-1}$ ), mais de manière générale, les concentrations moyennes en calcium sont nettement supérieures à la moyenne européenne de  $31 \text{ mg L}^{-1}$  (Boyd, 2000). En raison de la présence d'un aquifère constitué de craie au niveau du bassin versant de la Selle, il n'est pas étonnant que de telles valeurs soient mesurées. A contrario, les concentrations moyennes en magnésium mesurées en février, avril et octobre 2016 dans la Selle Rivière (autour de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) sont en parfaite concordance avec la moyenne européenne de  $5,6 \text{ mg L}^{-1}$ . Néanmoins, une tendance à l'augmentation d'amont vers l'aval de la rivière a été observée pour toutes les campagnes de mesures (Figure 33c) qui est sans doute liée à l'augmentation des teneurs en magnésium dans les 5 points de prélèvements d'eau souterraine de l'amont vers l'aval.

Le strontium suit le même profil que le calcium (Figure 33e) avec des concentrations peu variables le long de la rivière (autour de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) et une légère baisse en février. Toutefois, la concentration moyenne dans les eaux souterraines semble être plus importante d'un facteur 2 à la différence du calcium où les concentrations dans l'eau de surface et dans les eaux souterraines sont très proches. Une telle différence n'a pas été réellement expliquée car la sorption de Sr est souvent liée à une augmentation des valeurs du pH et/ou à une baisse de la conductivité (Thorpe et al., 2012; Wallace et al., 2012), ce qui n'est pas le cas pour notre site d'étude. D'autres facteurs comme la présence de particules d'hydroxydes de fer, d'argiles ou de matières organiques particulières au niveau de la couche hyporhéique et dans les MES sont également évoqués dans la littérature (Chorover et al., 2008; Dyer et al., 2000) comme de bons supports pour la sorption de cet élément mais aucune de nos données expérimentales ne peuvent réellement vérifier cette hypothèse.

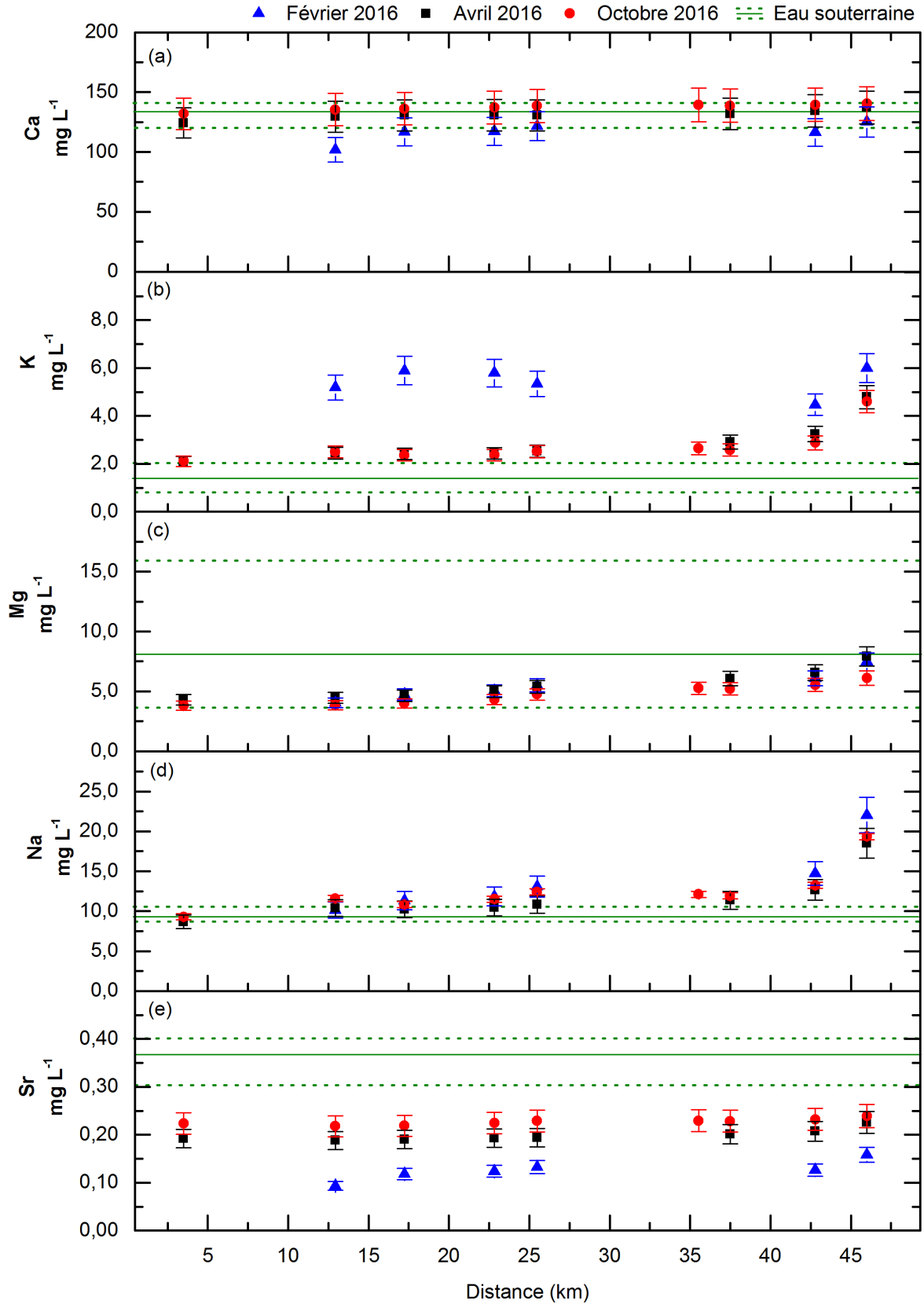


Figure 33 : Evolution des métaux majeurs le long de la Selle Rivière en février, avril et octobre 2016 : a) le calcium ; b) potassium ; c) magnésium ; d) sodium et e) strontium. Le trait plein de couleur verte représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits en pointillés verts représentent les concentrations minimum et maximum enregistrées dans les eaux souterraines.

**K et Na** – Hormis la campagne de février, le profil du potassium et du sodium sont très similaires (Figure 33b, d). Leurs concentrations moyennes (Tableau 13) sont environ deux fois plus importantes que les concentrations moyennes européennes [1,7 mg L<sup>-1</sup> pour le potassium et 5,4 mg L<sup>-1</sup> pour le sodium (Boyd, 2000)]. Les concentrations mesurées en amont de la rivière à 4 km de la source sont globalement très proche de celles mesurées dans les eaux souterraines, et les concentrations de ces deux éléments ont tendance à augmenter d’amont en aval de la rivière. Etant donné que les concentrations au point de prélèvement 4 km sont similaires aux concentrations dans les eaux souterraines, il est probable que l’augmentation observée pour le potassium et le sodium soit liée à des apports anthropiques le long de la Selle, d’autant plus que les concentrations en potassium et sodium sont plus importantes en sortie de station d’épuration (voir la section III.6).

A partir du profil du débit le long de la rivière (voir Figure 29 dans la section III.2), il nous a donc paru intéressant d’estimer le flux moyen en potassium et en sodium et de corrélérer ces flux à une estimation du nombre d’habitants le long du bassin versant (Figure 34). Ces flux ont été calculés en soustrayant la part provenant des eaux souterraines de la concentration à chaque point de prélèvement afin d’estimer uniquement la part anthropique.

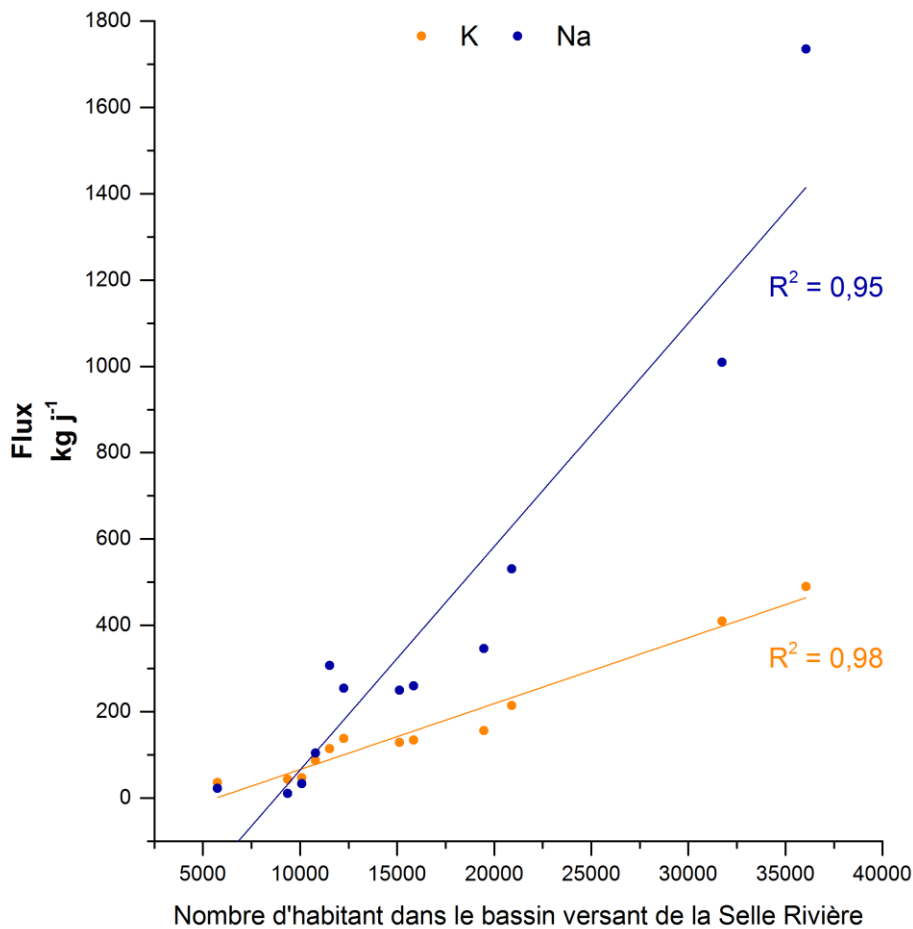


Figure 34 : Flux de potassium et de sodium en fonction du nombre d’habitants dans le bassin versant de la Selle Rivière.

Un coefficient de corrélation de 0,98 et 0,95 ont été obtenus respectivement pour le potassium et le sodium. Le flux en potassium et sodium semble être très bien corrélé au nombre d'habitants le long du bassin versant de la Selle, suggérant alors que le potassium et le sodium pourraient également provenir d'apports anthropiques urbains. Le calcul des flux en potassium et sodium a également mis en avant une augmentation du flux d'un facteur environ 3 entre le point 43 km (268 kg j<sup>-1</sup> pour le potassium et 1077 kg j<sup>-1</sup> pour le sodium) et le point 46 km (676 kg j<sup>-1</sup> pour le potassium et 2805 kg j<sup>-1</sup> pour le sodium). Cette différence est également visible sur la Figure 33b,d, où une augmentation en concentration d'un facteur 2 environ est à noter pour ces deux éléments. Ce résultat laisse entrevoir un apport important d'eaux usées entre ces deux points kilométriques. Après une inspection de la zone, il a été détecté un rejet présentant un cocktail de polluants divers et très concentrés juste en amont du km 46, ce qui explique cette augmentation spectaculaire. Cependant, des campagnes additionnelles sur cet apport ont permis de constater que les prélèvements effectués au point kilométrique 46 se trouvaient encore dans la zone de mélange du rejet et que les concentrations sont probablement surestimées.

### III.4.2 Variabilité spatio-temporelle des métaux traces

#### III.4.2.1 Suivi par prélèvements ponctuels

Plusieurs métaux et métalloïde ont été analysés, notamment le cuivre, zinc, plomb, cadmium, nickel, chrome, arsenic, fer, manganèse, vanadium et gadolinium (Figure 35 et Tableau 13) lors du suivi ponctuel le long de la Selle Rivière en février, avril et octobre 2016. Il est à noter que le cadmium n'a pas été détecté pour aucune des campagnes de mesures et par conséquent n'est pas présenté dans la Figure 35 et le Tableau 13. Des mesures dans les eaux souterraines ont également été réalisées entre février et mars 2018. Notons que les concentrations du cuivre, zinc, plomb, manganèse et gadolinium dans les eaux souterraines étaient en dessous des limites de quantification (voir Tableau 13) et ne sont pas présentées dans la Figure 35.

**Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Gd, V et As** - Les concentrations moyennes en cuivre mesurées en avril ( $0,4 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) et en octobre ( $0,4 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sont sensiblement identiques. En février, la concentration moyenne était deux fois plus importante ( $0,8 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Aucune évolution amont-aval n'a pu être observée, tout comme pour le nickel (Figure 35a, d). Au vu des teneurs dans les eaux souterraines, le nickel serait plutôt issu de l'aquifère alors que le cuivre serait apporté par la surface via les activités humaines. Pour d'autres métaux, les tendances à l'augmentation de l'amont vers l'aval sont relevées pour le Zn, Pb, As, V et Gd (Figure 35b, c, f, i, j). A l'opposé, les teneurs en Cr semblent plutôt diminuer d'amont en aval de la rivière (Figure 35e). Par rapport aux normes de qualité environnementale (NQE-MA), les concentrations de ces micropolluants ne dégradent pas l'état

écologique et chimique de la Selle Rivière car toutes les concentrations moyennes mesurées sont en dessous des NQE-MA (voir le Tableau 14 pour les valeurs des NQE-MA). A noter cependant que pour le V et Gd, les NQE n'ont pas encore été définies.

Les métaux dont les concentrations augmentent de l'amont vers l'aval laissent supposer un apport anthropique qui peut avoir de multiples origines. Le zinc et le plomb sont deux métaux communément utilisés dans de nombreux secteurs (comme le bâtiment et les transports) et il n'est pas étonnant que la rivière se charge légèrement en ces deux métaux. Le gadolinium est utilisé à notre connaissance principalement dans le milieu hospitalier en tant qu'agent de contraste pour la technique d'imagerie à résonance magnétique (IRM) et il est donc évident qu'il sera très présent dans les effluents de sortie de STEU, d'autant plus qu'il n'est pas très bien traité en STEU (Verplanck et al., 2005). Les apports seraient donc plutôt ponctuels mais étant donné les faibles débits des STEU, des augmentations par paliers ne sont pas réellement observées. Pour aller plus loin dans cette interprétation, les autres terres rares auraient dû être analysées pour confirmer l'anomalie des teneurs de Gd (Hatje et al., 2016). De plus, pour ces trois métaux, leurs concentrations dans les eaux souterraines se situent sous la limite de détection confortant l'idée que les apports se font par la surface.

Pour le vanadium, et l'arsenic, les variations pourraient également venir des apports anthropiques. Par exemple, l'arsenic est utilisé pour le traitement du bois, dans certains pesticides et dans des formulations de peintures. Il est également, tout comme le vanadium, un sous-produit de combustion des carburants fossiles (Arena et al., 2015; Gorny et al., 2015). Ces apports d'arsenic sont toutefois à modérer car les teneurs dans les eaux souterraines et les eaux de surface sont très proches, ce qui n'est pas le cas du vanadium où un enrichissement dans les eaux de surface est très significatif. Le cas du chrome reste inexpliqué avec des apports préférentiels en amont alors même que nous n'avons pas identifié d'entreprises particulières qui pourraient être à l'origine de rejets en chrome. Sachant que les teneurs en Cr sont très proches de celles dans les eaux de surface, il faudrait intensifier le suivi de ce métal pour savoir si dans les eaux souterraines, les teneurs ont également tendance à diminuer de l'amont vers l'aval.

Toutefois, pour l'ensemble de ces éléments traces, les teneurs et les variations sont relativement faibles et l'on ne peut pas non plus exclure à ce stade de la discussion des modifications de spéciation qui engendreraient des variations dans le cours d'eau. Des bilans de matières sont proposés ci-après par rapport aux apports des 4 principales STEU et deux principaux affluents (les Essarts et le Richemont) pour conforter ou non cette hypothèse concernant certains métaux.

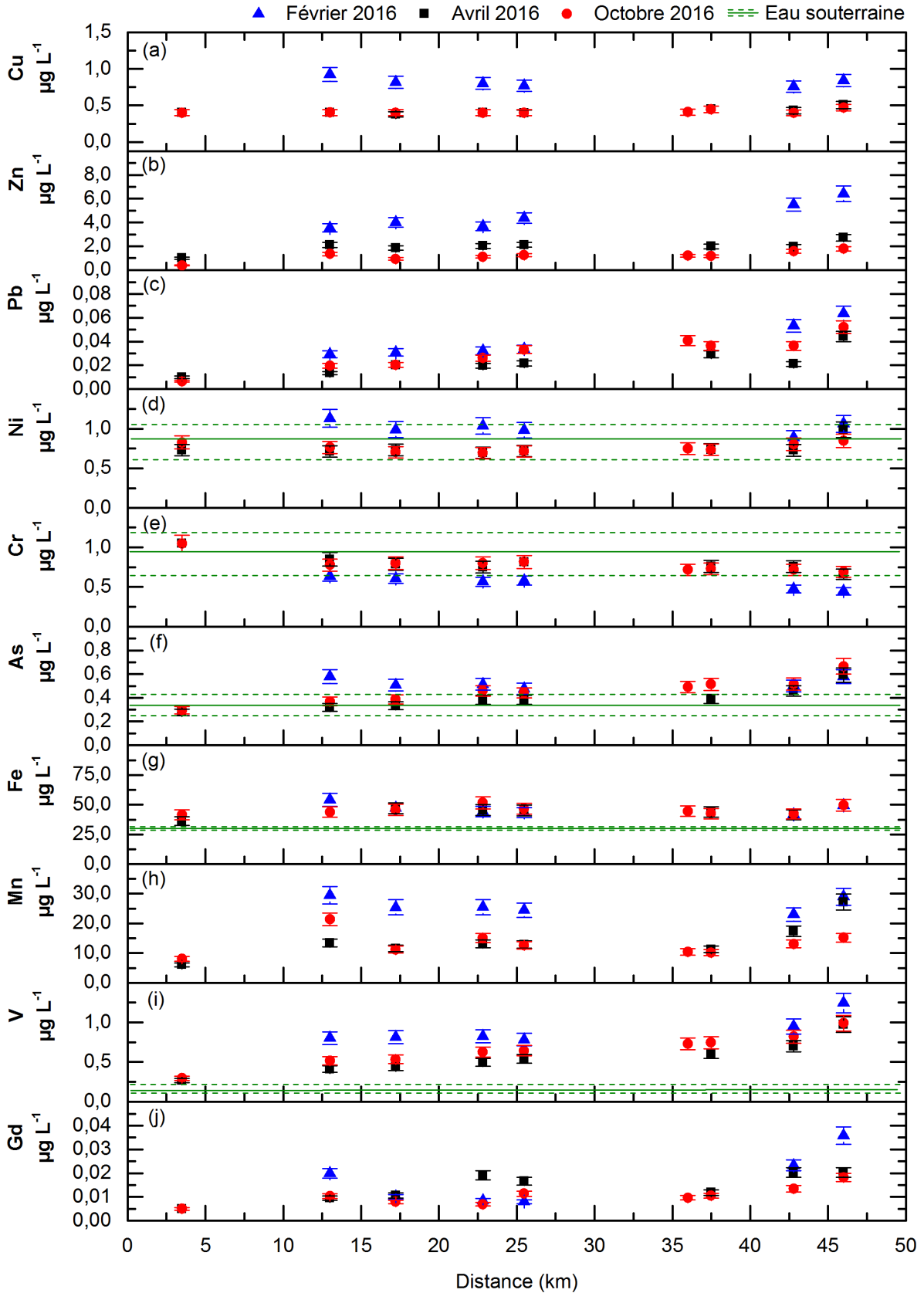


Figure 35 : Evolution des métaux traces le long de la Selle Rivière en février, avril et octobre 2016 : a) le cuivre ; b) zinc ; c) plomb ; d) nickel ; e) chrome ; f) arsenic ; g) fer ; h) manganèse ; i) vanadium et j) gadolinium. Le trait plein de couleur verte représente la valeur moyenne dans les eaux souterraines et les traits en pointillés verts représentent les concentrations minimum et maximum enregistrées dans les eaux souterraines.

Tableau 13 : Récapitulatif des concentrations des métaux majeurs (en mg L<sup>-1</sup>) et traces (en µg L<sup>-1</sup>) mesurées dans la Selle Rivière lors des campagnes de mesures en février, avril et octobre 2016.

		Eau de surface								Eau souterraine							
		Février 2016				Avril 2016				Octobre 2016				Février-Mars 2018			
		Moyenne	Ecart-type	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Min	Max
mg L <sup>-1</sup>	<b>Ca</b>	116	8	102	125	131	4	124	137	137	3	132	140	130	9	119	141
	<b>K</b>	5,4	0,6	4,5	6,0	2,9	0,9	2,1	4,8	2,7	0,7	2,1	4,6	1,4	0,4	1,0	2,0
	<b>Mg</b>	5,5	1,2	4,0	7,5	5,5	1,2	4,3	7,9	4,8	0,8	3,8	6,1	7,8	5	4	17
	<b>Na</b>	14	4	10	22	12	3	8,7	19	12	3	9,3	19	9,4	2	8	12
	<b>Sr</b>	0,1	0,02	0,1	0,2	0,2	0,01	0,2	0,2	0,2	0,01	0,2	0,2	0,4	0,04	0,3	0,4
µg L <sup>-1</sup>	<b>Cu</b>	0,8	0,1	0,8	0,9	0,4	0,1	<0,4	0,5	0,4	0,03	<0,4	0,5	<0,5	-	-	-
	<b>Zn</b>	4,6	1,1	3,5	6,4	2,0	0,5	1,0	2,7	1,2	0,4	0,4	1,8	<1,0	-	-	-
	<b>Pb</b>	0,04	0,01	0,03	0,06	0,02	0,01	<0,01	0,04	0,03	0,01	0,01	0,1	<0,03	-	-	-
	<b>Ni</b>	1,0	0,1	0,9	1,1	0,8	0,1	0,7	1,0	0,8	0,1	0,7	0,8	0,85	0,2	0,63	1,1
	<b>Cr</b>	0,6	0,1	0,4	0,6	0,8	0,1	0,7	1,1	0,8	0,1	0,7	1,0	0,97	0,4	0,65	1,4
	<b>As</b>	0,5	0,04	0,5	0,6	0,4	0,1	0,3	0,6	0,5	0,1	0,3	0,7	0,34	0,07	0,26	0,42
	<b>Fe</b>	47	5	42	54	43	4	36	47	45	3	41	52	27	2	25	28
	<b>Mn</b>	26	3	23	29	14	6	6,0	27	13,0	4	8,1	21	< 0,03	-	-	-
	<b>V</b>	0,9	0,2	0,8	1,2	0,6	0,2	0,3	1,0	0,7	0,2	0,3	1,0	0,17	0,03	0,14	0,22
	<b>Gd</b>	0,02	0,01	0,01	0,04	0,02	0,005	<0,005	0,02	0,01	0,004	<0,005	0,02	<1,0	-	-	-

Tableau 14 : Les normes de qualité environnementale (NQE-MA) des polluants spécifiques (Zn, As, Cu et Cr) et d'autres polluants (Pb, Ni et Cd) définissant respectivement l'état écologique et chimique des cours d'eau selon la DCE.

µg L <sup>-1</sup>	Cu	Zn	Pb	Ni	Cd	Cr	As
<b>NQE-MA</b>	1,0	7,8	1,2	4,0	0,25	3,4	0,83



**Fe et Mn** – Aucune variation particulière n'était visible pour le fer (Figure 35g, h et Tableau 13) lors des différentes campagnes de mesures. Ceci peut en partie s'expliquer par le fait que les teneurs dans les eaux souterraines sont également relativement constantes et proches de celles présentes dans le cours d'eau. En ce qui concerne le manganèse, les concentrations moyennes en avril ( $14 \pm 6 \mu\text{g L}^{-1}$ ) et en octobre ( $13 \pm 4 \mu\text{g L}^{-1}$ ) étaient similaires mais en février 2016, la concentration moyenne était environ deux fois plus importante ( $26 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Globalement, le mois de février a été le mois le plus pluvieux par rapport à avril et octobre 2016, selon les données pluviométriques de la station météorologique de Cambrai-Epinoy (62). A noter également que les teneurs en manganèse dans les eaux souterraines sont inférieures à  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  et que le cycle redox du manganèse dans la Selle Rivière serait donc limité uniquement au comportement biogéochimique de la masse d'eau en surface. Finalement, au vu des teneurs moyennes, le fer et le manganèse n'indiquent pas de stations qui seraient particulièrement impactées par des apports anoxiques ou des processus redox liés par exemple à des apports importants de matière organique biodégradable.

Dans le but de distinguer les apports possibles des métaux majeurs et traces dans la Selle Rivière (nappe ou anthropique), des coefficients de corrélation de Pearson ont été calculés (Tableau 15) avec un R critique de 0,41. Au vu des résultats, il n'est pas étonnant que le calcium soit fortement corrélé au strontium ( $R = 0,97$ ) puisque ces deux éléments appartiennent à la même famille et présentent donc des comportements similaires. De plus, au vu des résultats précédents, leur source principale serait les eaux souterraines. Bien que le magnésium soit corrélé au sodium, zinc, plomb, arsenic, vanadium et gadolinium, sa source principale serait d'origine souterraine puisque, comme expliqué précédemment, les concentrations de magnésium dans les eaux souterraines augmentent de l'amont vers l'aval. Tous les autres éléments sont corrélés de manière positive entre eux, suggérant une source au moins en partie d'origine anthropique diffuse notamment pour le potassium, sodium, cuivre, zinc, plomb, nickel, arsenic, manganèse, vanadium et gadolinium, bien que pour Cu, Ni et Mn, ces variations n'aient pas été considérées comme réellement significatives par des « yeux d'experts ». On retrouve par contre bien le chrome anti-corrélé aux autres éléments.

Tableau 15 : Valeurs des coefficients de corrélation de Pearson entre les métaux majeurs et traces dans la Selle Rivière (R critique = 0,41).

	Ca	K	Mg	Na	Sr	Cu	Zn	Pb	Ni	Cr	As	Fe	Mn	V	Gd
Ca	1,00														
K	-0,61	1,00													
Mg		<b>0,47</b>	1,00												
Na		<b>0,57</b>	<b>0,81</b>	1,00											
Sr	<b>0,97</b>	-0,69			1,00										
Cu	-0,83	<b>0,91</b>			-0,88	1,00									
Zn	-0,66	<b>0,84</b>	<b>0,50</b>	<b>0,53</b>	-0,75	<b>0,87</b>	1,00								
Pb		<b>0,58</b>	<b>0,67</b>	<b>0,83</b>		<b>0,46</b>	<b>0,57</b>	1,00							
Ni	-0,70	<b>0,92</b>		<b>0,44</b>	-0,71	<b>0,91</b>	<b>0,75</b>	<b>0,46</b>	1,00						
Cr		-0,82	-0,56	-0,63	<b>0,54</b>	-0,76	-0,85	-0,78	-0,67	1,00					
As		<b>0,72</b>	<b>0,58</b>	<b>0,75</b>		<b>0,55</b>	<b>0,49</b>	<b>0,85</b>	<b>0,62</b>	-0,75	1,00				
Fe											<b>0,53</b>	1,00			
Mn	-0,60	<b>0,88</b>		<b>0,50</b>	-0,66	<b>0,85</b>	<b>0,81</b>	<b>0,47</b>	<b>0,86</b>	-0,80	<b>0,63</b>	<b>0,46</b>	1,00		
V		<b>0,79</b>	<b>0,73</b>	<b>0,86</b>		<b>0,63</b>	<b>0,71</b>	<b>0,93</b>	<b>0,66</b>	-0,89	<b>0,92</b>		<b>0,72</b>	1,00	
Gd		<b>0,50</b>	<b>0,67</b>	<b>0,74</b>		<b>0,42</b>	<b>0,65</b>	<b>0,60</b>	<b>0,42</b>	-0,61	<b>0,54</b>		<b>0,55</b>	<b>0,69</b>	1,00

Finalement, les résultats montrent que globalement la Selle Rivière est peu contaminée en métaux. Aucune variation saisonnière n'a été mise en avant. L'origine de certains métaux provient en partie de l'alimentation par la nappe d'eau souterraine et d'apports diffus par temps sec. Des différences notables ont pu être observées pour la campagne de février 2016 qui a été un mois particulièrement pluvieux. Les apports anthropiques dans la rivière pourraient être liés à un lessivage important des sols adjacents mais également aux apports par les stations d'épuration le long de la rivière. Des concentrations plus élevées ont été enregistrées pour certains métaux au niveau du dernier point de prélèvement de la rivière. Il est très probable qu'un exutoire localisé juste en amont de notre station pourrait fortement impacter la rivière en amont de la confluence. Ceci pourrait également expliquer les augmentations du flux en sodium et potassium observées dans la rivière entre les points 43 km et 46 km.

#### III.4.2.2 Suivi par DGT

Les éléments traces métalliques ont été suivis en avril (1 campagne), en juin-juillet (6 campagnes) et en octobre 2016 (1 campagne) à l'aide d'échantillonneurs passifs DGT-Chelex le long de la Selle Rivière. Ces dispositifs déployés dans la Selle Rivière ont permis d'atteindre la fraction labile, la plus facilement assimilable par les organismes vivant dans cette rivière. Plusieurs métaux ont pu être suivis pendant ces périodes d'échantillonnages : le cuivre, le nickel, le zinc, le cadmium, le plomb et le gadolinium. De manière générale, les concentrations moyennes de ces différents ETM le long de la Selle sont largement en dessous des NQE établies sur du total dissous (cas de Cu, Cd et Zn) ou sur la fraction disponible (cas de Ni et Pb) dans le bassin Artois-Picardie (Tableau 16). Il est à noter que comme pour les prélèvements ponctuels, les teneurs en cadmium enregistrées en avril et octobre 2016 avec les dispositifs DGT étaient sous la limite de détection.

Tableau 16 : Moyennes, minimums et maximums des teneurs en métaux (Cu, Ni, Zn, Cd, Pb et Gd) mesurées par DGT sur la Selle lors des campagnes de profils en long pour l'année 2016. NQE-MA de Cu et Zn pour l'état écologique et NQE-MA de Ni, Pb et Cd pour l'état chimique dans les eaux douces de surface du bassin Artois-Picardie. Sont représentées également les moyennes des teneurs en métaux totaux pour l'année 2016.

Concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Gd
<b>DGT</b>	Moyenne	0,1	0,4	1,2	<0,001	0,03	0,002
	Min	0,01	0,1	<0,02	-	<0,002	<0,0002
	Max	0,3	0,7	4,3	-	0,26	0,015
<b>Ponctuel</b>	Moyenne	0,6	0,8	2,0	<	0,03	0,01
<b>NQE-MA</b>		1,0	4,0	7,8	0,25	1,2	-

La Figure 36 illustre l'évolution du Cu, Ni, Zn, Pb et Gd mesurés par DGT le long de la Selle Rivière en avril et en octobre 2016. Les profils d'avril et d'octobre 2016 indiquent que les variations des teneurs

de ces ETM sont très faibles jusqu'à la confluence avec l'Escaut. Par conséquent, la faible contamination métallique présente dans cette masse d'eau n'évolue guère avec les différentes sources liées aux activités anthropiques situées le long de la Selle. Seul le dernier point de prélèvement à Douchy-les-Mines (46 km), juste avant le rejet dans l'Escaut, se démarque des autres par une augmentation brusque de la totalité des métaux considérés (sauf Ni) sur la campagne d'octobre 2016. En moyenne pour l'ensemble des métaux, les concentrations doublent sur ce dernier point. L'augmentation des concentrations en ce point a également été relevée pour d'autres composés comme Na et K (prélèvements ponctuels), caractéristiques de rejets urbains. Comme expliqué au paragraphe précédent, un exutoire localisé juste en amont de notre station contenait de multiples contaminants à des concentrations très élevées ce qui impacte fortement la rivière juste en amont de la confluence.

Nous pouvons aussi en conclure qu'une partie de cette contamination métallique est probablement « biodisponible » car détectée par les DGT. Plus précisément, nous avons comparé globalement les moyennes des teneurs issues des DGT et des prélèvements ponctuels. Pour Gd qui est complexé fortement par des ligands organiques (voir Figure 2 des molécules dans le Chapitre I), seul 16 % de ce métal est accumulé par les DGT. Le cuivre, également connu pour sa forte affinité avec la matière organique naturelle, ne se retrouve labile qu'à environ 25 %. Ni et Zn sont davantage complexés à des ligands inorganiques ou se trouvent même sous forme hydratée comme illustré dans la publication de Charriau et al. (2011) où des calculs de spéciations avaient été réalisés. Il n'est donc pas surprenant de les retrouver à 50 % de labilité dans la Selle Rivière. Finalement, le plomb possède une répartition surprenante car il semble complètement labile alors même qu'il est sujet à des associations fortes avec des ligands organiques (Charriau et al., 2011). Ainsi, pour la Selle Rivière, un classement de labilité expérimental  $C_{DGT}/C_{tot}$  a été proposé pour ces 5 éléments :  $Gd \ll Cu < Ni \sim Zn < Pb$ . Comme dans la publication de Charriau et al. (2011), nous avons réalisé quelques calculs de spéciation avec notre jeu de données moyen. Le Tableau 17 présente les résultats obtenus et indique que le cuivre et le plomb sont très majoritairement liés à la matière organique alors que Ni est majoritairement libre (environ 65 %). Le zinc a un comportement intermédiaire avec un pourcentage de complexes organiques de l'ordre de 50 %. Ainsi au vu de ces calculs théoriques, le cas du plomb est surprenant car il ne correspond absolument pas à la labilité expérimentale mesurée.

Tableau 17 : Résultats des calculs de spéciation du Zn, Ni, Pb et Cu dans la Selle Rivière.

	Libre	Inorganique	Organique		Libre	Inorganique	Organique
<b>Zn</b>	43,0 %	8,2 %	48,8 %	<b>Pb</b>	0,1 %	0,5 %	99,5 %
<b>Ni</b>	67,0 %	17,4 %	15,6 %	<b>Cu</b>	0,0 %	0,0 %	100

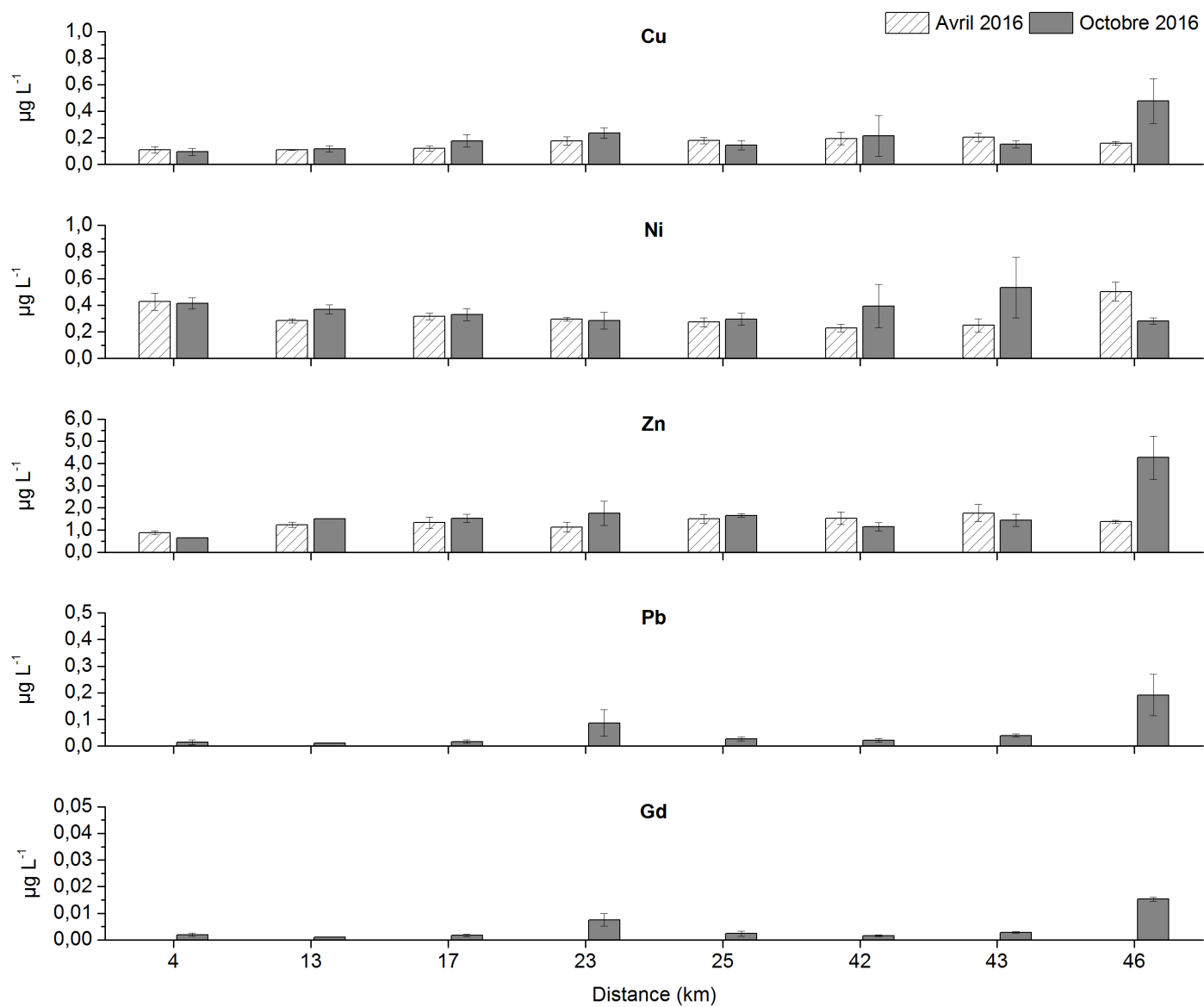


Figure 36 : Evolution des teneurs en Cu, Ni, Zn, Pb et Gd mesurées par DGT le long de la Selle Rivière en avril et en octobre 2016.

**Evolution spatio-temporelle des métaux en juillet 2016** - Cette période d'échantillonnage passif du 30 juin au 22 juillet 2016 a permis d'enregistrer toutes les variations spatio-temporelles des points kilométriques 4 à 23. Puisque les sources ponctuelles en métaux le long de la Selle Rivière ne semblent pas être très significatives, hormis au point de prélèvement avant le rejet dans l'Escaut (station à 46 km), il est raisonnable de penser qu'une partie de la dynamique des teneurs en ETM dans cette rivière puisse être due aux conditions climatiques variables (successions de temps sec et de temps de pluie). Au cours de cette période d'échantillonnage, deux périodes de pluies ont été relevées correspondant à deux déploiements de DGT. Les périodes du 30/06 au 04/07 et du 12/07 au 15/07 ont respectivement connu une pluviométrie cumulée de 11,4 et 17,7 mm. Ces deux périodes correspondent à deux points particuliers (surtout pour le deuxième évènement) que l'on retrouve sur la quasi-totalité des profils en métaux sauf pour le zinc. Ainsi, le point de prélèvement situé à Neuville (17 km) qui se situe en aval de la STEU du Cateau-Cambrésis, a été pris en exemple afin de distinguer les effets sur les concentrations en ETM dissous entre les temps secs et les temps de pluie. Sur la Figure 37 (voir également le Tableau 18), on distingue bien pour tous les métaux deux teneurs minimales le 29 juin et surtout le 12 juillet montrant un probable effet de dilution des eaux de surface (c'est-à-dire des eaux de nappe). En ce qui concerne le zinc, il est utilisé en grande quantité pour de nombreuses activités et constructions humaines et l'apport de pluie ne le dilue pas.

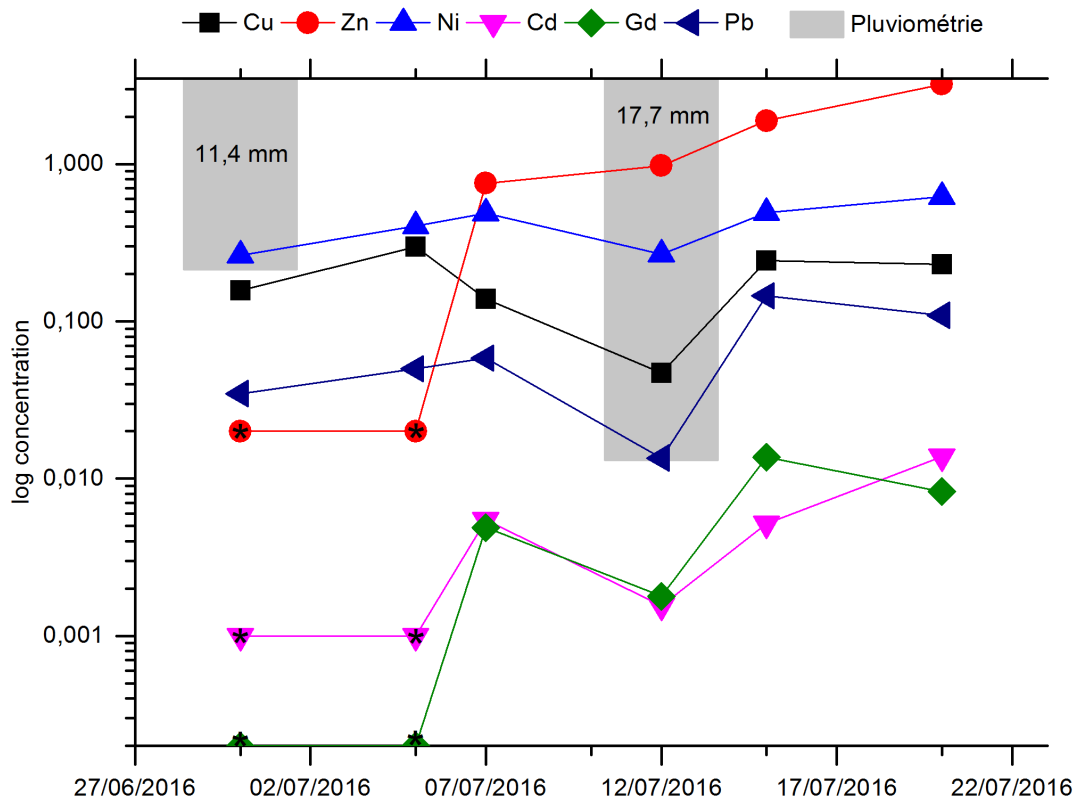


Figure 37 : Dynamique des teneurs en métaux (en log 10) enregistrée au point de prélèvement à Neuville (17 km) du 30 juin 2016 au 22 juillet 2016, avec des teneurs minimales le 30 juin et le 12 juillet. Les astérisques représentent les valeurs en dessous des limites de quantification.

Tableau 18 : Concentrations en Cu, Ni, Zn, Cd, Pb et Gd mesurées par DGT-Chelex du 30 juin au 22 juillet 2016.

	Date	Concentration ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )					
		Cu	Ni	Zn	Cd	Pb	Gd
<b>Temps sec</b>	05/06/16 - 07/07/16	0,14	0,33	<0,002	0,003	0,09	<0,0002
	07/07/16 - 12/07/16	0,10	0,43	1,0	0,007	0,03	0,003
	15/07/16 - 20/07/16	0,13	0,39	1,1	0,003	0,05	0,006
	20/07/16 - 22/07/16	0,16	0,44	1,3	0,008	0,04	0,003
	<b>Moyenne</b>	<b>0,13</b>	<b>0,40</b>	<b>1,1</b>	<b>0,005</b>	<b>0,05</b>	<b>0,003</b>
<b>Ecart-type</b>	<b>0,02</b>	<b>0,05</b>	<b>0,2</b>	<b>0,003</b>	<b>0,03</b>	<b>0,002</b>	
<b>Temps de pluie</b>	30/06/16 - 05/07/16	0,12	0,21	0,2	<0,001	0,012	<0,0002
	12/07/16 - 15/07/16	0,07	0,34	1,4	0,003	0,014	0,002
	<b>Moyenne</b>	<b>0,10</b>	<b>0,28</b>	<b>0,8</b>	<b>0,002</b>	<b>0,013</b>	<b>0,001</b>
	<b>Ecart-type</b>	<b>0,04</b>	<b>0,09</b>	<b>0,8</b>	<b>0,002</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>

Globalement, que ce soit au niveau spatial ou temporel, la dynamique des variations enregistrée n'a pas montré de pollution de la Selle Rivière en éléments traces métalliques (l'ensemble des teneurs se trouvent bien en dessous des NQE). L'origine des ETM provient plutôt d'apports diffus de faible amplitude. Les pollutions ponctuelles ne semblent pas effectives sur ce linéaire de la Selle sauf à la confluence avec l'Escaut. L'empreinte métallique (sauf pour Zn) semble s'atténuer lors des épisodes pluvieux (par effet de dilution) car les sources en métaux d'origines industrielles ou urbaines qui pourraient être apportés par lessivage semblent négligeables aux abords de cette rivière. Enfin, la comparaison globale échantillonnage ponctuel/DGT a permis de classer les éléments par ordre de mobilité ce qui représente des données importantes en terme d'écotoxicité. Le cas du plomb reste cependant sujet à discussion car les valeurs théoriques sur sa labilité divergent des valeurs expérimentales.

### III.5 Evolution spatio-temporelle des composés organiques le long de la Selle Rivière

Le déploiement des échantillonneurs passifs de type POCIS le long de la Selle lors de deux campagnes (avril et octobre 2016) a permis d'étudier la variation spatio-temporelle de plusieurs produits phytosanitaires tels que les triazines [atrazine, déséthylatrazine (DEA), déisopropylatrazine (DIA)], l'acétochlore et le triallate ainsi que trois contaminants d'origine urbaine : la caféine, la carbamazépine et le diclofénac. Une campagne de prélèvements ponctuels d'eaux souterraines a également été réalisée entre février et mars 2018. Les résultats sont présentés dans le Tableau 19 ; il résume également les valeurs issues des prélèvements ponctuels réalisés par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie entre mai et juin 2016 au cours de son étude pression/impact sur ce cours d'eau.

### III.5.1 Les produits phytosanitaires

**Les triazines** - L'atrazine (et ses sous-produits de dégradation, le DEA et le DIA) fait partie de la famille des triazines. Les concentrations moyennes en atrazine mesurées dans la Selle Rivière par les POCIS en avril et octobre 2016 sont comprises entre 10 et 20 ng L<sup>-1</sup>. Ces teneurs en atrazine ne dépassent pas la norme de qualité environnementale (NQE) de 0,6 µg L<sup>-1</sup>. Comme il n'y a pas de différence significative entre les teneurs moyennes d'avril et octobre 2016, les sources de l'atrazine sont stables lors de ces deux périodes d'étude (Tableau 19). A cela s'ajoute les mesures réalisées par l'Agence de l'Eau en mai-juin 2016 par échantillonnage ponctuel. Bien que plus élevées, les valeurs restent dans le même ordre de grandeur, ce qui permet globalement de valider l'utilisation des POCIS pour tracer la fraction « libre » de cette molécule rémanente. Ces différences de concentration peuvent aussi provenir d'un taux d'échantillonnage (valeur issue de la littérature) qui serait à ajuster spécifiquement pour l'eau de la Selle (Criquet et al., 2017). Les teneurs moyennes en atrazine dans les eaux souterraines mesurées par prélèvement ponctuel ( $29,1 \pm 3,1$  ng L<sup>-1</sup>) sont très proches de celles dans les eaux de surface. La source principale de l'atrazine pour la Selle Rivière est donc sans aucun doute la nappe, d'autant plus que cette substance est interdite pour les usages urbains et agricoles depuis 2003. D'après les quelques données de l'Agence de l'Eau en mai-juin 2016, les teneurs en atrazine n'évoluent pas significativement entre le temps sec ( $23,9 \pm 4,7$  ng L<sup>-1</sup>) et le temps de pluie ( $25,3 \pm 6,4$  ng L<sup>-1</sup>). Afin de conforter la source souterraine de cette molécule, il aurait été intéressant de suivre cette molécule lors d'évènements pluvieux par prélèvements haute fréquence pour avoir des informations supplémentaires sur des éventuelles dilutions et/ou sur des apports résiduels par la surface.

Dans les milieux aquatiques, l'atrazine subit une lente dégradation par photolyse et son temps de demi-vie est de 335 jours en moyenne (Tissier et al., 2005). Dans les sols, la persistance de cet herbicide est également influencée par la biodégradation bactérienne (Solomon et al., 2013). Les concentrations moyennes du sous-produit de dégradation DEA mesurées par POCIS sont environ deux fois plus élevées que l'atrazine alors que les teneurs en DIA sont très largement inférieures. Les concentrations moyennes de DEA dans les eaux souterraines ( $41,7 \pm 17,4$  ng L<sup>-1</sup>) sont supérieures à l'atrazine et suggèrent que la dégradation est (dans le cas d'une biodégradation bactérienne) ou a été (cas de la photolyse) effective. Selon Miquel (2003), le rapport DEA/Atrazine permet de mesurer la vitesse des transferts de l'atrazine des sols vers l'eau. En cas de pollution rapide (ruissellement ou infiltration rapide dans la nappe), le rapport est inférieur à 0,4. En cas de pollution diffuse dans une nappe souterraine, une valeur proche ou supérieure à 1 est obtenue.



Tableau 19 : Concentrations moyennes des produits phytosanitaires et des traceurs de contamination urbaine enregistrées dans la Selle Rivière pour les eaux de surface [échantillonnages ponctuels et passif (POCIS)] et pour les eaux souterraines (échantillonnages ponctuels uniquement).

		Concentration POCIS (ng L <sup>-1</sup> )							
		Avril 2016				Octobre 2016			
		Moyenne	Ecart-type	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Min	Max
<b>Produits phytosanitaires</b>	Atrazine	14,9	4,0	11,0	21,9	14,7	1,4	12,6	17,7
	Déséthylatrazine	26,1	8,3	18,9	38,0	31,3	13,1	20,0	62,8
	Déisopropylatrazine	0,5	0,4	<0,001	0,9	0,5	0,4	<0,001	1,1
	Acétochlore	<0,0002	-	-	-	4,5	0,3	4,0	5,1
	Triallate	1,5	1,3	<0,0002	3,6	0,2	0,6	<0,0002	1,7
<b>Contaminants urbains</b>	Caféine	24,3	14,0	3,3	46,0	55,0	24,2	3,1	89,2
	Carbamazépine	3,5	1,0	1,5	4,6	7,0	4,7	0,9	18,4
	Diclofénac	12,1	5,0	2,3	18,9	28,1	26,7	1,1	93,9
		Concentration eau de surface (ng L <sup>-1</sup> )				Concentration eau souterraine (ng L <sup>-1</sup> )			
		Mai - Juin 2016			Fév. - Mars 2018				
		Moyenne	Min	Max	Moyenne	Ecart-type	Min	Max	
<b>Produits phytosanitaires</b>	Atrazine	25,2	<5,0	37,0	29,1	3,1	25,4	31,7	
	Déséthylatrazine	57,7	<5,0	100,0	41,7	17,4	23,7	60,8	
	Déisopropylatrazine	<5,0	-	-	<0,6	-	-	-	
	Acétochlore	<5,0	-	-	<0,6	-	-	-	
	Triallate	<5,0	-	-	<0,6	-	-	-	
<b>Contaminants urbains</b>	Caféine				<46,0	-	-	-	
	Carbamazépine		Pas de données			<6,0	-	-	-
	Diclofénac				<32,0	-	-	-	

Le calcul du rapport molaire DEA/Atrazine dans les eaux de surface indique des valeurs supérieures à 1 pour tous les points de prélèvements, confirmant la pollution diffuse dans la nappe souterraine qui est probablement ancienne.

**Acétochlore** - L'acétochlore est un herbicide chloré appartenant à la famille des chloroacétanilides, utilisé essentiellement dans les cultures de maïs (environ 13 % de la culture sur le bassin versant de la Selle). Sa mise sur le marché a été interdite en France depuis 2013 (INERIS, 2016) et sa valeur limite dans les ressources en eau est fixée à  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ . L'acétochlore n'a pas été détecté dans la Selle Rivière par les mesures ponctuelles dans les eaux de surface et souterraines et par les mesures POCIS en avril 2016 (Tableau 19). L'interdiction de cette molécule de même que son temps de demi-vie de 40,5 jours (INERIS, 2016) peuvent facilement expliquer pourquoi la présence de cette molécule n'a pas été quantifiable. Toutefois, une concentration moyenne de  $4,5 \pm 0,3 \text{ ng L}^{-1}$  a été mesurée par POCIS en octobre 2016 et ces concentrations semblent diminuer très légèrement d'amont en aval de la rivière. Cet herbicide étant absent de la nappe phréatique sous-jacente (Tableau 19), il est raisonnable de penser qu'un apport ponctuel et récent en amont du bassin versant puisse expliquer la présence de l'acétochlore en octobre 2016. Ce résultat suggère cependant que la législation d'interdiction de substances peu rémanentes est effective mais qu'il faudrait à l'avenir s'intéresser également aux produits de dégradation qui pourraient eux être persistants.

**Triallate** - Le triallate est un herbicide qui permet d'éliminer les graminées dans les cultures céréalières. Contrairement aux herbicides décrits précédemment, il n'est pas interdit. Il a été mesuré en avril 2016 (valeur moyenne égale à  $1,5 \pm 1,3 \text{ ng L}^{-1}$ ) par les POCIS et était quasiment absent en octobre 2016 ( $0,2 \pm 0,6 \text{ ng L}^{-1}$ ). Il semblerait qu'il y ait une légère augmentation des triallates d'amont en aval de la Selle Rivière pendant les deux campagnes. Les concentrations tout en aval de la rivière à Douchy-les-Mines (46 km) correspondaient aux valeurs les plus importantes ( $3,6 \text{ ng L}^{-1}$  en avril 2016 et  $1,7 \text{ ng L}^{-1}$  en octobre 2016) mesurées le long de la rivière. Ces teneurs restent cependant très faibles.

Les teneurs en triallate n'étaient pas quantifiables dans les eaux de surface entre mai et juin 2016 et dans les eaux souterraines par prélèvement ponctuel (Tableau 19). Etant absent dans les eaux souterraines, le triallate ne proviendrait donc pas des échanges nappe-rivière mais plutôt d'un apport diffus par la surface (et notamment lors des temps de pluie après épandage). Là encore, des mesures haute fréquence par temps de pluie permettraient de mettre ou pas en évidence des pics de pollution qui pourraient être très dommageables à la qualité de l'eau et au fonctionnement de l'écosystème. De plus, notons que les triallates sont très fortement adsorbés sur les particules du sol (D'Orazio et al., 1999), ce qui pourrait également expliquer sa très faible présence dissoute dans les

eaux souterraines mais également dans les eaux de surface. Enfin, si l'on considère que l'utilisation de cet herbicide est principalement concentrée sur la période printanière et étant donné que son temps de demi-vie dans l'eau est de 104 jours (PPDB, 2018), il n'est pas étonnant que les teneurs enregistrées en octobre soient plus faibles qu'en avril.

### III.5.2 Les contaminants d'origine urbaine

**Caféine** - La caféine est un traceur de contamination urbaine récente. Généralement bien traitée en STEU, elle peut néanmoins se retrouver en fortes concentrations dans les cours d'eau où les eaux usées ne sont peu, voire pas traitées convenablement. Les teneurs moyennes en avril 2016 ( $24,3 \pm 14,0 \text{ ng L}^{-1}$ ) étaient plus faibles qu'en octobre 2016 ( $55,0 \pm 24,2 \text{ ng L}^{-1}$ ). Si l'on considère que les apports sont constants tout au long de l'année, il est possible que la dégradation de la molécule dans le cours d'eau soit plus efficace au printemps puisqu'un taux d'ensoleillement 4 fois supérieur a été enregistré en avril 2016 pendant la période de déploiement des POCIS (données de la station météorologique Lille-Lesquin). Les teneurs les plus faibles ont été mesurées à Saint Souplet (4 km) tout en amont de la rivière ( $3,3 \text{ ng L}^{-1}$  en avril 2016 et  $3,1 \text{ ng L}^{-1}$  en octobre 2016). On note une augmentation des concentrations le long de la Selle Rivière du fait de l'augmentation de la pression démographique d'amont vers l'aval de la rivière qui n'est pas totalement compensé par l'augmentation du débit de la Selle. De manière générale, les apports d'eaux usées non ou peu traitées ont lieu sur tout le linéaire de la Selle et la caféine ne provient pas des échanges nappes-rivière car toutes les mesures par prélèvements ponctuels dans les eaux souterraines étaient inférieures à la limite de détection (Tableau 19). Nous reviendrons sur les apports par les STEU à la section III.6. Toutefois, ces teneurs sont très faibles comparées à celles relevées dans la Marque Rivière à hauteur de Villeneuve d'Ascq où les concentrations étaient en moyenne égales à  $1550 \text{ ng L}^{-1}$  (Ivanovsky, 2016). Des calculs avaient été réalisés dans ce cours d'eau pour avoir une idée des Equivalent-Habitants non raccordés mais les résultats semblaient très exagérés au vu des flux d'effluent traités dans les STEU (Ivanovsky, 2016). Ainsi, si la caféine semble être un bon indicateur de la contamination urbaine, son utilisation pour tracer des flux d'effluents non traités paraît actuellement délicate.

**Carbamazépine et diclofénac** - Très largement prescrits, ces deux médicaments ne sont que peu traités en station de sorte qu'ils peuvent représenter, au moins semi-quantitativement, des apports urbains globaux et moins récents. Au vu des résultats, ils ne sont pas présents dans les eaux souterraines (Tableau 19) et les apports se feraient donc directement par la surface. Les teneurs moyennes en carbamazépine et en diclofénac en avril étaient moins élevées qu'en octobre mais si effet saisonnier il y a, des suivis plus réguliers doivent-êtr e entrepris à l'avenir pour vérifier cette

hypothèse. Ici encore, les apports se font tout au long du linéaire car les concentrations sont relativement constantes alors que le débit augmente. Cette tendance, contrairement à celle de la caféine, est en fait bien en accord avec la courbe débit/population qui est globalement linéaire (Figure 29). En octobre 2016, les teneurs à Douchy-les-Mines (46 km) ont augmenté très fortement (environ d'un facteur 3-5), ce qui laisse supposer un apport important d'eau usée. Cet apport est probablement issu de l'exutoire situé juste en amont contenant une eau riche en de nombreux contaminants. Pour ces deux molécules, les teneurs restent cependant très faibles comparés à un milieu aquatique très urbanisé qu'est la Marque où la teneur moyenne en carbamazépine est 280 ng L<sup>-1</sup> (Ivanovsky, 2016). Par ailleurs, il est intéressant de constater qu'entre ces deux systèmes fort différents, les rapports moyens [caféine] / [carbamazépine] sont relativement similaires car égaux à 6 et 7, respectivement pour la Marque et la Selle. Cela pourrait signifier que les apports, traitement et dégradation se font par les mêmes mécanismes. Cette hypothèse serait à vérifier sur d'autres cours d'eau du bassin et en multipliant les mesures (temps sec, temps de pluie, en fonction des saisons...).

Finalement, le Tableau 20 résume les résultats qualitatifs globaux obtenus suite à l'étude des composés organiques le long de la Selle Rivière. De manière générale, la majorité des composés mesurés par POCIS sont issus d'une pollution diffuse, à l'exception de l'acétochlore qui pourrait provenir d'une source plus ponctuelle. Il semblerait que les teneurs en triallate, caféine, carbamazépine, et diclofénac soient variables selon les saisons, alors que l'atrazine et ses produits de dégradation qui sont issus des échanges nappe-rivière ne semblent pas présenter de variations ni saisonnière, ni le long de la rivière.

Tableau 20 : Récapitulatif des composés organiques analysés dans la Selle Rivière selon le type de pollution et leur source éventuelle.

Type de pollution	Composé organique	Source possible	Variation saisonnière	Variation amont-aval
Diffuse	Atrazine	Echanges nappe-rivière	Peu probable	Peu probable
	Déséthylatrazine			
	Déisopropylatrazine			
Ponctuelle	Triallate	Apport par la surface	Possible	Augmentation possible
	Acétochlore	Non déterminé	Peu probable	Diminution possible
Mixte	Caféine	Eaux usées	Possible	Augmentation possible
	Carbamazépine			Peu probable
	Diclofénac			Peu probable

### III.6 Impact des STEU et des affluents sur la Selle Rivière

Dans les sections précédentes, nous avons pu voir comment évoluent les paramètres généraux, les métaux majeurs et traces, les produits phytosanitaires et quelques contaminants organiques ciblés le long de la Selle Rivière lors de diverses campagnes de mesures. Ces résultats nous ont permis de déduire que la Selle Rivière est principalement alimentée par la nappe et que les apports de pollution dans la rivière étaient plutôt issus des échanges nappe-rivière et/ou de pollution diffuse qui s'ajoute à d'éventuelle pollution ponctuelle par la surface, notamment au travers des stations d'épuration et des affluents du cours d'eau.

Bien que le débit des deux affluents (les Essarts et le Richemont) et des quatre stations d'épuration longeant la Selle Rivière ne représentent qu'environ 20 % et 3 % respectivement du débit moyen de la rivière, nous nous sommes quand même intéressés aux pressions que pouvaient exercer les STEU et les affluents sur la Selle Rivière au cours de cette dernière partie de ce chapitre. Pour ce faire, des bilans de flux ont été effectués spécifiquement pour les éléments qui seraient apportés par la surface et qui présenteraient une augmentation d'amont en aval de la rivière, notamment le COD, K, Na, V, Zn et Gd, ainsi que les phosphates pour la campagne de 2017. Des bilans de flux ont également été effectués pour la caféine, carbamazépine, et diclofénac malgré le fait que les variations spatiales de ces trois composés organiques n'ont pas été clairement définies. Ces calculs de flux sont basés sur les concentrations moyennes mesurées lors de la campagne du 14 au 27 mars 2017, où des effluents de sortie de STEU ont été prélevés dans l'enceinte des quatre STEU, ainsi que des échantillons ponctuels en amont et en aval de chacune d'elle dans la rivière. Le déploiement des échantillonneurs passifs (POCIS) ont permis d'intégrer les concentrations en caféine, carbamazépine et diclofénac dans le bilan. En ce qui concerne les mesures dans les affluents, les concentrations prises en compte dans les calculs correspondent aux concentrations moyennes de la campagne d'avril et d'octobre 2016. Les résultats obtenus comprennent donc de nombreuses incertitudes, notamment par rapport aux débits de rivière qui ont été estimés. Nous nous sommes donc intéressés uniquement à l'aspect qualitatif de ces résultats. Pour un bilan de flux plus robuste, nous aurions dû réaliser plus de campagnes de mesures et relever simultanément les débits dans la rivière.

Les apports qui proviendraient de la nappe (mais pouvant néanmoins contenir des pollutions historiques comme les nitrates) ont été estimés en se basant sur les teneurs du point de prélèvement situé le plus en amont de la rivière à Saint Souplet (4 km), bien que celui-ci soit déjà un peu impacté par les activités humaines. L'idéal aurait été de considérer directement les concentrations dans les eaux souterraines mais pour certaines substances (notamment les médicaments), les données n'étaient pas disponibles car aucun POCIS n'a été déployé dans les stations de prélèvements d'eaux souterraines. De plus, une seule campagne (5 stations) a été réalisée au cours de la thèse et les

données ne nous ont pas parues assez robustes pour être intégrées dans les calculs de flux. A titre d'exemple, au niveau des stations Saint Benin et Saulzoir, l'eau souterraine a été prélevée dans un château d'eau avec des teneurs en zinc, plomb et cuivre qui reflètent probablement une contamination liée aux tuyauteries (ces valeurs ont d'ailleurs été écartées pour la présentation du Tableau 13 et de la Figure 35a, b, c). Enfin, il est également possible que certaines eaux souterraines ne soient pas directement en contact avec la Selle Rivière et que les fonds géochimiques entre l'eau de surface et ces eaux souterraines soient un peu différents.

Huit stations de prélèvement le long de la rivière ont donc été considérées pour ces calculs : Saint Souplet (4 km), le point en aval de la rivière à Douchy les Mines (43 km), les sorties des quatre STEU (Cateau-Cambrésis, Solesmes, Saulzoir et Noyelles sur Selle) et les deux affluents (les Essarts et le Richemont) à quelques mètres de la confluence avec la Selle Rivière. La Figure 38 résume la localisation de ces huit stations. A noter que le point de prélèvement au kilomètre 46 n'a pas été considéré dans les calculs car, comme expliqué dans les précédentes sections de ce chapitre, les mesures réalisées sont probablement surestimées car ce point se trouve encore dans la zone de mélange du rejet de l'exutoire multi-contaminé situé juste en amont de ce point de prélèvement.

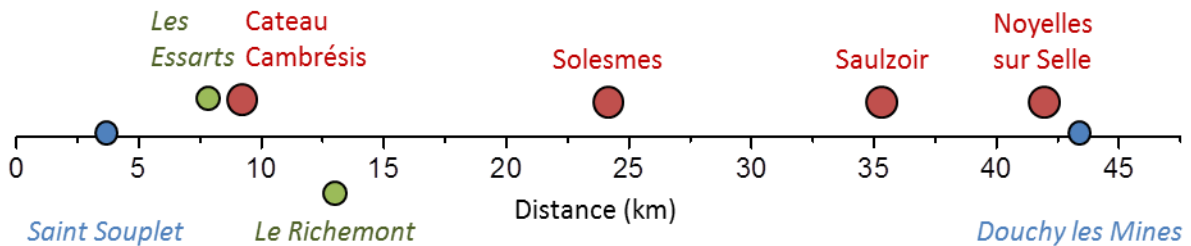


Figure 38 : Localisation des 8 stations considérées pour le calcul des apports en contaminants le long de la Selle Rivière.

Les flux des quatre STEU ( $\Phi_{\text{STEU}}$ ) ont été calculés en multipliant le débit moyen journalier de chaque STEU ( $Q_{\text{STEU}}$ ) par les concentrations moyennes des substances considérées ( $C_{\text{STEU}}$ ) selon l'équation 12. La même démarche a été effectuée pour les deux affluents et le point de prélèvement au kilomètre 43 (Équation 13 et 14). Le flux provenant de la nappe (noté  $\Phi_{4 \text{ km}}$ ) a été calculé selon l'équation 15. Le débit total provenant des affluents et des STEU ont été soustrait du débit en aval de la rivière dans le but d'estimer uniquement la part provenant des nappes le long de la rivière.

$$\Phi_{\text{STEU}} = C_{\text{STEU}} * Q_{\text{STEU}} \quad \text{Équation 12}$$

$$\Phi_{\text{Affluent}} = C_{\text{Affluent}} * Q_{\text{Affluent}} \quad \text{Équation 13}$$

$$\Phi_{43 \text{ km}} = C_{43 \text{ km}} * Q_{43 \text{ km}}$$

Équation 14

$$\Phi_{4 \text{ km}} = C_{4 \text{ km}} * [Q_{43 \text{ km}} - (\sum Q_{\text{affluent}} + \sum Q_{\text{STEU}})]$$

Équation 15

Le Tableau 21 résume les concentrations utilisées pour ces calculs et le Tableau 23 présente les résultats obtenus. Les résultats de ces calculs doivent être considérés comme une première approche semi-quantitative car tous les paramètres et débits n'ont pas pu être mesurés au cours de la même période. Il aurait aussi fallu pour donner plus de robustesse aux résultats effectuer au moins trois campagnes séparément mais cela aurait nécessité une logistique qui n'a pas pu être mise en place pendant la thèse.

Un exemple de calcul de contribution relative des STEU est donné par l'équation 16. La même démarche a été réalisée pour les affluents et le point à Saint Souplet.

$$\text{Apport STEU (\%)} = \frac{\sum_{\text{STEU}=1}^4 \Phi_{\text{STEU}}}{\Phi_{43 \text{ km}}} \times 100$$

Équation 16

Toutes les substances dont les résultats ont été présentés au cours de ce chapitre n'ont pas été considérées pour diverses raisons : dans certains cas, l'origine de la substance dans la rivière est clairement identifiée, par exemple les nitrates et les triazines. Dans d'autres cas, les valeurs sont très faibles et trop variables d'une campagne à l'autre et ne peuvent pas réellement être exploitées pour des calculs de flux avec notre modèle (cas des triallates par exemple). Enfin, il est également nécessaire de supposer que le comportement de ces substances soit approximativement conservatif ou « interprétable » : par exemple, les teneurs en chrome diminuent de l'amont vers l'aval sans explication très robuste à l'heure actuelle (voir ci-avant). De ces considérations, il en ressort que nous avons sélectionné les substances suivantes pour les calculs de flux : carbone organique dissous, phosphates, potassium, sodium, vanadium, zinc, gadolinium, caféine, carbamazépine et diclofénac (Figure 39).

**Contribution en COD, phosphates, K et Na** - Au vu des calculs de flux, le potassium, le sodium et dans une moindre mesure, la matière organique dissoute et les phosphates, sont majoritairement apportés par la Selle Rivière et donc par la nappe. Ainsi, ~60 % de K et Na, et ~50 % de la matière organique dissoute et des phosphates proviendraient directement de la nappe (en incluant les affluents). Les effluents de sortie des STEU sont très enrichis en ces quatre substances de sorte que les apports représentent environ 15-20 %, alors même que leur débit cumulé est négligeable (3 %) par rapport celui de la Selle Rivière à Douchy les Mines (Tableau 21).

Tableau 21 : Récapitulatif des concentrations et des débits utilisés pour le bilan massique.

			Concentration moyenne									
			mg L <sup>-1</sup>				µg L <sup>-1</sup>			ng L <sup>-1</sup>		
			COD	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	K	Na	V	Zn	Gd	CAF	CBZ	Diclofénac
<b>Amont rivière</b>	St Souplet	0,63	0,5	0,2	2,5	9,9	0,2	1,0	0,003	6,6	1,4	1,9
<b>STEU</b>	Cateau-Cambrésis (22 000 EH)	0,024	7,0	1,7	21	86	0,4	30	0,595	4,1	56	468
	Solesmes (13 000 EH)	0,009	9,1	0,2	24	113	0,9	18	0,360	104	42	330
	Saulzoir (4 000 EH)	0,004	8,8	1,5	23	78	1,4	54	0,546	122	86	552
	Noyelles sur Selle (16 000 EH)	0,022	5,7	2,2	18	63	1,8	43	0,730	7,4	80	301
<b>Affluent</b>	Les Essarts	0,15	0,9	0,2	1,8	8,7	0,3	0,8	0,010	1,7	0,04	0,01
	Le Richemont	0,29	1,0	0,3	1,9	9,6	0,5	1,2	0,011	Pas de données		
<b>Aval rivière</b>	Douchy les Mines	1,90	1,2	0,4	4,1	15	0,8	3,7	0,033	22	8,1	52

Tableau 22 : Flux calculé dans la nappe, en aval de la Selle Rivière, dans les STEU et les affluents.

			Flux (kg j <sup>-1</sup> )									
			COD	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	K	Na	V	Zn	Gd	CAF	CBZ	Diclofénac
<b>Nappe</b>		1,40	58	19	301	1189	3E-02	1E-01	3E-04	8E-04	2E-04	2E-04
<b>STEU</b>	Cateau-Cambrésis (22 000 EH)	0,024	15	3	45	180	8E-04	6E-02	1E-03	9E-06	1E-04	1E-03
	Solesmes (13 000 EH)	0,009	7	0,2	20	92	8E-04	1E-02	3E-04	8E-05	3E-05	3E-04
	Saulzoir (4 000 EH)	0,004	3	1	8	28	5E-04	2E-02	2E-04	4E-05	3E-05	2E-04
	Noyelles sur Selle (16 000 EH)	0,022	11	4	35	118	3E-03	8E-02	1E-03	1E-05	2E-04	6E-04
<b>Somme STEU</b>		0,060	36		8	419	5E-03	2E-01	3E-03	2E-04	3E-04	2E-03
<b>Affluent</b>	Les Essarts	0,15	11	3	23	115	4E-03	1E-02	1E-04	4E-05	5E-07	3E-07
	Le Richemont	0,29	25	8	48	242	1E-02	3E-02	3E-04	Pas de données		
<b>Somme Affluent</b>		0,45	36		10	357	2E-02	4E-02	4E-04	4E-05	5E-07	3E-07
<b>Aval rivière</b>	Douchy les Mines	1,90	200	61	671	2521	1E-01	6E-01	5E-03	4E-03	1E-03	9E-03



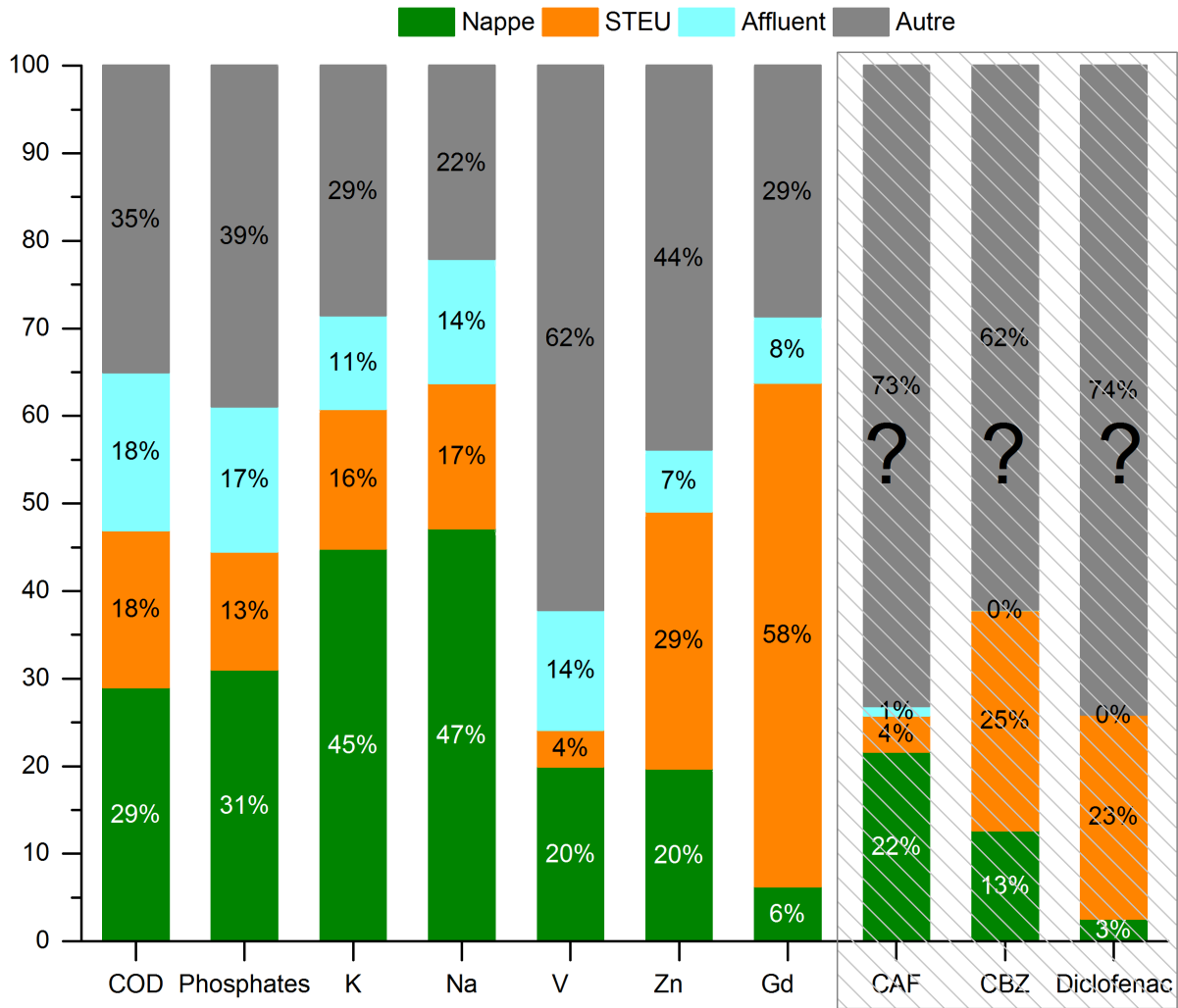


Figure 39 : Distribution des contributions en COD, phosphates, potassium, sodium, vanadium, zinc, gadolinium, caféine, carbamazépine et diclofénac.

Ces apports anthropiques de sodium et de potassium ne semblent pas être des artefacts de calculs car ils ont déjà été exploités au cours de cette thèse pour estimer les apports urbains (voir par exemple Figure 34). Quant à la matière organique dissoute, nous verrons dans le Chapitre V que qualitativement, celle issue des STEU a une signature très différente de celle des eaux souterraines et eaux de surface, et nous verrons dans quelle mesure il est possible de détecter la présence de cette matière organique issue des STEU dans la rivière.

Les apports restants (entre 20-40 % pour Na, K, P et COD) proviennent possiblement de pollutions diffuses par la surface, et/ou dans le cas de la matière organique et du phosphore, d'apports autochtones issus de la dégradation de la matière organique particulaire. Ces pourcentages incluent également les incertitudes des mesures dont il est difficile d'estimer la part.

**Contribution en V, Zn et Gd** - Le vanadium, zinc et gadolinium présentent des profils très différents. Le gadolinium est très majoritairement apporté par les STEU, avec des sources additionnelles possibles diffuses (les 29 % apparaissent cependant surestimés étant donné que quasiment l'ensemble des habitations du bassin versant est reliée aux stations d'épuration). Il apparaît donc comme un bon traceur des apports urbains même s'il a été vu précédemment qu'il faudrait comparer son profil à celui des autres terres rares. Les teneurs dans les effluents des stations sont du même ordre de grandeur, de sorte que les flux de Gd sont globalement proportionnels aux débits de sortie. En ce qui concerne le zinc, les apports sont davantage mixtes, avec globalement 1/3 des apports par la nappe, 1/3 des apports par les rejets des STEU et 1/3 des apports diffus provenant de la surface. Enfin, pour le vanadium, le fond géochimique constitue environ 20 %, les apports par les STEU et les affluents sont négligeables alors que les contributions diffuses en surface, liées probablement à la combustion des énergies fossiles, sont très significatives (~60 %).

**Contribution en caféine, carbamazépine et diclofénac** - Les résultats concernant les médicaments nous donne ici un exemple de la limite de ces calculs lorsque l'on s'intéresse aux substances présentes à l'état d'ultra-traces, et avec des données qui ne couvrent pas les mêmes périodes. En effet, ces molécules sont clairement d'origine urbaine et sachant que la quasi-totalité des habitations sont raccordées aux STEU, la contribution de leurs apports devrait se rapprocher de celle du gadolinium ce qui n'est visiblement pas le cas (Figure 39 et Tableau 21). Ce problème avait déjà été soulevé lors dans la thèse d'Ivanovsky (2016). Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer cette sous-estimation très significative et ces distributions surprenantes : (i) la présence de ces molécules à Saint Souplet alors que cette station représente notre « fond géochimique ». Quelques prélèvements ponctuels dans les nappes n'avaient pas permis de mettre en évidence ces trois molécules. Ainsi, les flux issus de la nappes sont probablement surestimés ; (ii) les amplitudes des concentrations dans les STEU varient d'un facteur pouvant aller jusqu'à ~20 (cas de la caféine), ce qui montre la variabilité importante des teneurs de ces molécules en sortie de STEU. Cependant, même en calculant les flux à partir des concentrations maximales trouvées, les contributions relatives des STEU n'excèdent pas 1/3 et ; les prélèvements par POCIS des composés organiques dans les STEU donnent des résultats probablement largement sous-estimés en raison du développement d'un biofilm important sur les membranes au cours des deux semaines de déploiement. Ainsi, pour ces substances, il serait nécessaire de réaliser de nouvelles campagnes de mesures avant d'estimer les flux dans ce système aquatique.

Enfin, selon les principaux résultats du projet Explore 2070, les masses d'eau du bassin Artois-Picardie subiront une augmentation de température d'environ 1,6°C, une baisse des débits moyens

de 25 % à 40 % et une baisse relative encore plus significative des débits d'étiage à l'horizon 2070. A l'heure actuelle, bien que les apports des STEU ne semblent pas fortement impacter la Selle Rivière, il se peut qu'avec la diminution des débits d'étiage, la distribution des proportions présentée dans la Figure 39 change de manière significative, avec une contribution beaucoup plus importante des STEU dans le cas où l'efficacité de traitement des STEU n'évolue pas. Cependant, il n'est pas simple de prédire des évolutions en se basant uniquement sur quelques campagnes de mesures. Cette discussion par rapport au changement climatique sera plus largement détaillée dans le Chapitre IV, où l'impact de la plus grosse station d'épuration (Cateau-Cambrésis) du bassin versant de la Selle sera mis en avant par temps sec et temps de pluie grâce au suivi haute fréquence avec le déploiement des deux stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie.

### III.7 Conclusions

Ce chapitre a permis la présentation de nombreux résultats issus de prélèvements ponctuels et dans une moindre mesure du déploiement d'échantillonneurs passifs pour tenter de comprendre globalement le comportement et les apports de plusieurs classes de substances (paramètres physico-chimiques, sels nutritifs, éléments majeurs et en traces, pesticides et médicaments). De manière globale, le débit de la Selle Rivière est caractéristique d'un régime pondéré avec un apport par la nappe très majoritaire. Ce débit augmente linéairement de l'amont vers l'aval et une bonne proportionnalité entre la taille du bassin versant et le débit est observée. Certains paramètres mesurés dans la rivière ont des teneurs identiques à celles mesurées dans les eaux souterraines ; c'est le cas du nitrate, du calcium, du magnésium, du fer, de l'arsenic, du chrome, du nickel, de l'atrazine et de la conductivité. D'autres substances proviennent quasi exclusivement d'apports de surface : cuivre, plomb, manganèse, gadolinium, zinc, caféine, carbamazépine, diclofénac et triallate. Enfin, pour une troisième catégorie de substance (phosphates, carbone organique dissous, potassium, sodium et vanadium), les apports sont mixtes et l'on observe généralement une augmentation progressive des concentrations de l'amont vers l'aval. D'un point de vue de la qualité de l'eau et à notre échelle d'observation, la majorité des substances ne dégradent pas l'état physico-chimique et l'état chimique : les concentrations en métaux sont très faibles dans la rivière et les eaux souterraines, tout comme celles des pesticides mesurées dans cette thèse. Les teneurs en nitrates relativement élevées dans les eaux souterraines (moyenne d'environ  $40 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) pourraient poser problème à l'avenir car elles continuent à augmenter et, pour certaines d'entre elles, dépassent désormais le seuil des  $50 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$ . Pour les phosphates, les teneurs sont également élevées dans les eaux souterraines (moyenne d'environ  $0,2 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ ), auxquels s'ajoutent des apports pouvant être très variables temporellement. Enfin, des calculs de bilans massiques ont été réalisés pour tenter de quantifier un peu mieux la part des apports sur les teneurs de plusieurs substances dans la

rivière. Comme discuté en fin de chapitre, ces résultats sont probablement à manipuler avec précaution car de nombreux biais sont présents pour aboutir aux résultats. Néanmoins, nous retrouvons que le sodium, le potassium et dans une moindre mesure la matière organique et les phosphates, sont majoritairement apportés par la nappe, que le zinc et le gadolinium sont apportés par la surface (pour Gd, majoritairement par les STEU), alors que le vanadium présente un comportement intermédiaire avec un l'apport en surface ne provenant probablement pas des STEU. Enfin, le cas de la caféine et des résidus pharmaceutiques (carbamazépine et diclofénac) qui viendraient d'une autre source que les STEU, trouvent leur explication probable dans des biais au niveau de la représentativité des prélèvements.

Ainsi, cette vue d'ensemble est nécessaire pour comprendre le fonctionnement général de la rivière mais ne donne aucune information sur la variabilité temporelle sur des petites échelles de temps, notamment les cycles jour/nuit, les temps de pluie, les étiages exceptionnels... Le chapitre suivant a pour but de s'intéresser plus en détail à ce fonctionnement dynamique en ciblant quelques paramètres mesurables en ligne, bien qu'à long terme, la finalité serait d'étendre ce type de suivi à tous les contaminants, même présents à l'état de traces.

## **Chapitre IV**

---

Mécanismes biogéochimiques dans la Selle Rivière par  
temps sec et temps de pluie



## IV.1 Introduction

Au cours du chapitre précédent, le comportement général de la qualité de l'eau a été étudié sur l'ensemble du linéaire de la Selle Rivière. Le déploiement récurrent d'échantillonneurs passifs et les nombreuses campagnes de prélèvements ponctuels ont permis d'obtenir une vision globale des pressions sur la rivière et de l'enrichissement progressif de certains contaminants de l'amont vers l'aval. Cependant, il est clair que cette approche ne permet pas d'obtenir une vision fine des mécanismes se déroulant dans le cours d'eau, notamment en fonction de l'évolution météorologique. La limitation vient du fait que le pas de temps de mesure est beaucoup trop important et que notre vision des pressions est de ce fait statique.

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre, grâce à la mesure haute fréquence, le fonctionnement de la Selle Rivière par temps sec et temps de pluie et d'évaluer la vulnérabilité de la qualité de l'eau face au changement climatique. En effet, l'impact du changement climatique sur la ressource en eau et la qualité des masses d'eaux continentales sont de plus en plus préoccupantes. En 2012, le projet Explore 2070, mené par le Ministère de l'Environnement, a développé des modèles climatiques afin d'évaluer l'impact du changement climatique sur les milieux aquatiques dans différentes régions de France d'ici la fin de l'an 2070. Dans le bassin Artois-Picardie, une tendance générale semble se dessiner : une augmentation des températures moyennes de l'air et de l'eau (respectivement de 2,0°C et 1,6°C) entraînant une diminution de la recharge des nappes phréatiques (de 6-46%) et des débits (de 25-40%). Ces modifications vont probablement impacter la qualité de l'eau et les travaux présentés dans ce chapitre tentent d'apporter des éléments de réponse qualitatifs sur ce sujet concernant la Selle Rivière.

Un suivi haute fréquence avec le déploiement des deux stations automatiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie ont permis de mesurer différents paramètres physico-chimiques et nutriments dans la Selle Rivière toutes les 10 minutes pendant 4 mois en 2016, entre la ville de Saint Souplet et Neuville. Cette stratégie a permis également d'évaluer l'impact de la ville de Cateau-Cambrésis, situé entre Saint Souplet et Neuville, sur la qualité de l'eau de la Selle Rivière. Afin de soutenir et de renforcer l'interprétation des résultats, une analyse de données multivariées a été réalisée afin de mettre en évidence des corrélations et des tendances qui ne pouvaient être détectées par des yeux d'experts. Enfin, des prévisions qualitatives de l'impact du changement climatique sur la qualité de l'eau de la Selle rivière ont été déduites selon les projections du projet Explore 2070. Ce chapitre est présenté sous forme d'un article intitulé « Understanding the impact of the changes in weather conditions on surface water quality » qui a été publié dans la revue *Science of the Total Environment* pour une édition spéciale de la conférence internationale *Climate Change and Water 2018* (Tours, France).



## Understanding the impact of the changes in weather conditions on surface water quality



Pratima Bhurtun<sup>a</sup>, Ludovic Lesven<sup>a</sup>, Cyril Ruckebusch<sup>a</sup>, Cédric Halkett<sup>b</sup>, Jean-Paul Cornard<sup>a</sup>, Gabriel Billon<sup>a,\*</sup>

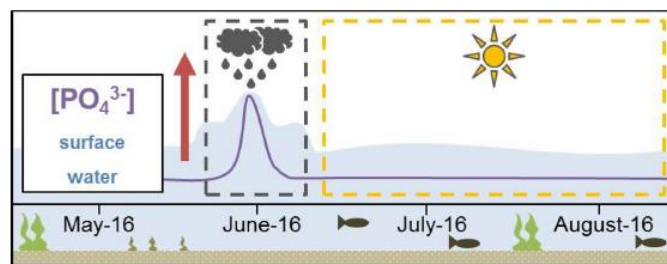
<sup>a</sup> LASIR CNRS UMR 8516, University of Lille, 59 655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

<sup>b</sup> Artois-Picardy Water Agency, 200 rue Marceline, 59 500 Douai, France

### HIGHLIGHTS

- High-frequency monitoring is essential to understand the functioning of River Selle.
- The River Selle is dominated by ground-water inflows.
- The water quality degrades during storm events mainly due to phosphates.
- Climate change would degrade the overall water quality of River Selle.

### GRAPHICAL ABSTRACT



**Abstract** - The aim of this paper is to better understand the functioning of the River Selle (northern France) during dry weather and storm events, to assess the impact of a town on the surface water quality and to suggest qualitative assumptions on the vulnerability of water quality to weather conditions. Two high-frequency monitoring stations covering the Cateau-Cambrésis town were deployed during 4 months in 2016. River flow, water temperature, pH, dissolved oxygen, turbidity, conductivity, total organic carbon, nitrates and phosphates were monitored every 10 minutes. The water supply of the River Selle is mainly dominated by groundwater as shown by the behaviour of the river flow, the water temperature and the nitrate concentrations in both surface water and groundwater. The reference station located at the upstream of the river (Saint Souplet) exhibits low anthropogenic pressure during dry weather but is significantly impacted during storm events. At the downstream of the Cateau-Cambrésis town, the water quality is severely impacted by phosphates during dry weather mainly due to wastewater inputs into the river. An additional load of pollution is highlighted during storm events. According to our results, the water quality of the River Selle would degrade if actions to reduce dry-weather and storm events pollution sources are not undertaken rapidly. Moreover, nutrients, particularly phosphates, are clearly in excess in this system. Efforts to combat soil leaching and the revision of sewage systems and urban wastewater treatment in the catchment are two key points to tackle. Finally, this study shows the importance of understanding the current behaviour of a given river towards dry weather and storm events before suggesting local scenarios of the impact of climate change on surface water quality.

**Keywords:** high frequency monitoring, principal component analysis, hysteresis, river, nutrient



## IV.2 Introduction of the article

According to the observations of increased global average air and ocean temperatures, snow melting and sea level rise (Bates et al., 2008), global warming is undoubtedly occurring (IPCC, 2014, 2007). The consequences of climate change on continental water availability and quality are of growing concern and the vulnerability of water bodies to climate change may be exacerbated by multiple pressures such as population growth, environmental pollution and land-use changes (Kundzewicz, 2008). However, the impact of climate change on surface water quality at regional scales is not clearly established (Whitehead et al., 2009).

In 2012, the Explore 2070 project conducted by the French Ministry of the Environment developed climatic models to assess the impact of climate change on aquatic environments and water resources in different regions of France by the end of the year 2070. The project also aimed to develop and evaluate adaptation strategies at regional scales (Carroget et al., 2017). Seven atmospheric and two hydrological models were developed upon the IPCC's Representative Concentration Pathway (RCP) 6.0 scenario which represents the intermediate scenario where no additional efforts to limit gas emissions are made (IPCC, 2014). Results from the Explore 2070 project were limited to hydro(geo)logical data only and did not give predictions on the evolution of surface water quality. Despite the significant uncertainties of the Explore 2070 models, the latter provided suitable information for the assessment of climate change impacts. In the Artois-Picardy basin (northern France), a clear trend seemed to be emerging. An increase in the average air and water temperatures (by 2.0°C and 1.6°C respectively) leading to a decrease in the groundwater recharge (by 6-46%) and river flow (by 25-40%) are expected by the end of the year 2070 (CBAP, 2016). These changes may have significant negative impacts on surface water quality as previously mentioned by Whitehead et al. (2009) who conducted a study on the potential impacts of climate change on surface water quality in UK.

Long-term monitoring of environmental variables can be used to build climate impact models (Hewitson et al., 2014). In northern France, catchment monitoring programmes run by the Regional Direction of the Environment, Landscaping and Housing (DREAL) and the Artois-Picardy Water Agency (APWA), have been providing historical water quantity and quality data since the '70s. However, long-term trends are largely influenced by non-climate related factors such as urbanisation, agricultural practices or construction of wastewater treatment facilities (Bates et al., 2008). Moreover, the historical data available for northern France are not always adequate for impact predictions for the following reasons: (i) the lack of uniformity in the measurement methods contribute to difficulty in building a robust database. For example, before 2008, metals were quantified on raw water whereas now they are measured on filtrated water; (ii) the monitoring

programmes are based on a low-frequency sampling regime (weekly or monthly). Although low-frequency monitoring can help in analysing long-term trends (Kirchner et al., 2004), they can obscure complex hydrochemical patterns (Halliday et al., 2012), especially during storm events when the hydrological response of catchments may vary from minutes to hours (Horsburgh et al., 2010). Besides, studies based on high-frequency monitoring have shown that water quality parameters have wide spatial-temporal variations (Halliday et al., 2012; Ivanovsky et al., 2016; Kirchner et al., 2004; Neal et al., 2012; Nimick et al., 2003; Superville et al., 2018; Wade et al., 2012). Conducting long-term high-frequency monitoring studies can therefore help to better understand the processes linked to the catchment hydrology and hydrochemistry (Halliday et al., 2012) such as storm-event and nutrient dynamics (Bowes et al., 2015; Halliday et al., 2014; Wade et al., 2012).

The scope of this paper is to examine the evolution of the surface water quality of the River Selle (northern France). River flow, water temperature, dissolved oxygen, pH, turbidity, conductivity, total organic carbon, phosphates and nitrates were monitored on a high-frequency basis every 10 minutes during 4 months (May - August 2016). The study focuses on the variations of the measured parameters during dry-weather and storm events. This paper also tackles the impact of the Cateau-Cambrésis town (around 7,000 inhabitants) on the surface water quality of the River Selle through the deployment of 2 high-frequency monitoring stations at the upstream and downstream of the town. To support and strengthen our interpretations, multivariate data analysis was performed to highlight correlations and trends that could hardly be detected by expert eyes. Finally, qualitative forecasts of the impact of climate change on the surface water quality of the River Selle were given according to the general trends predicted by the Explore 2070 models for the Artois-Picardy basin.

### **IV.3 Material and methods**

#### **IV.3.1 Study area**

The River Selle is a 46-km long river within the Artois-Picardy basin in northern France (Fig. 40). The main source of the river is located 120 m above sea level at Molain. After crossing several towns, namely Saint Souplet, Cateau-Cambrésis, Neuville and Solesmes, the River Selle enters the River Scheldt at Douchy-les-Mines. The flow at the convergence of the river is on average  $2.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . According to the flow data provided by the DREAL from 1983 to 2016 (see Supporting Information), the high flow generally starts from January to June (average value of  $2.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and the low flow starts from July to December (average value of  $2.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ). During our study in 2016, the difference between the high flow (average value of  $2.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) and the low flow (average value of  $2.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ) was not significant.

The River Selle has three main but small tributaries: Essarts, Richemont, and Béart brooks representing less than 20% of the total river flow. The catchment of the River Selle drains an area of 252 km<sup>2</sup> and receives an annual rainfall of 735 mm. The catchment geology is predominantly Seno-Turonian chalk (DDTM, 2016). The land-use of the catchment is distributed as follows: 69% of cultivated agricultural land (mostly wheat, maize and barley), 15% of grassland and pasture land, 11% of urban and industrial zones scattered along the river and 5% of forested areas concentrated at the upstream of the river. The groundwater quality in the catchment is mostly affected by diffuse agricultural pollution [nitrates, persistent pesticides such as atrazine and its degradation products (desethylatrazine and desisopropylatrazine)]. Metal pollution is very low according to the APWA's previous monitoring campaigns (<http://www.eau-artois-picardie.fr/>). Around 40,000 inhabitants within the catchment are connected to four main wastewater treatment plants (WWTPs). The largest WWTP (22,000 population equivalent) is located at Cateau-Cambrésis in between Saint Souplet and Neuville (Fig. 40).

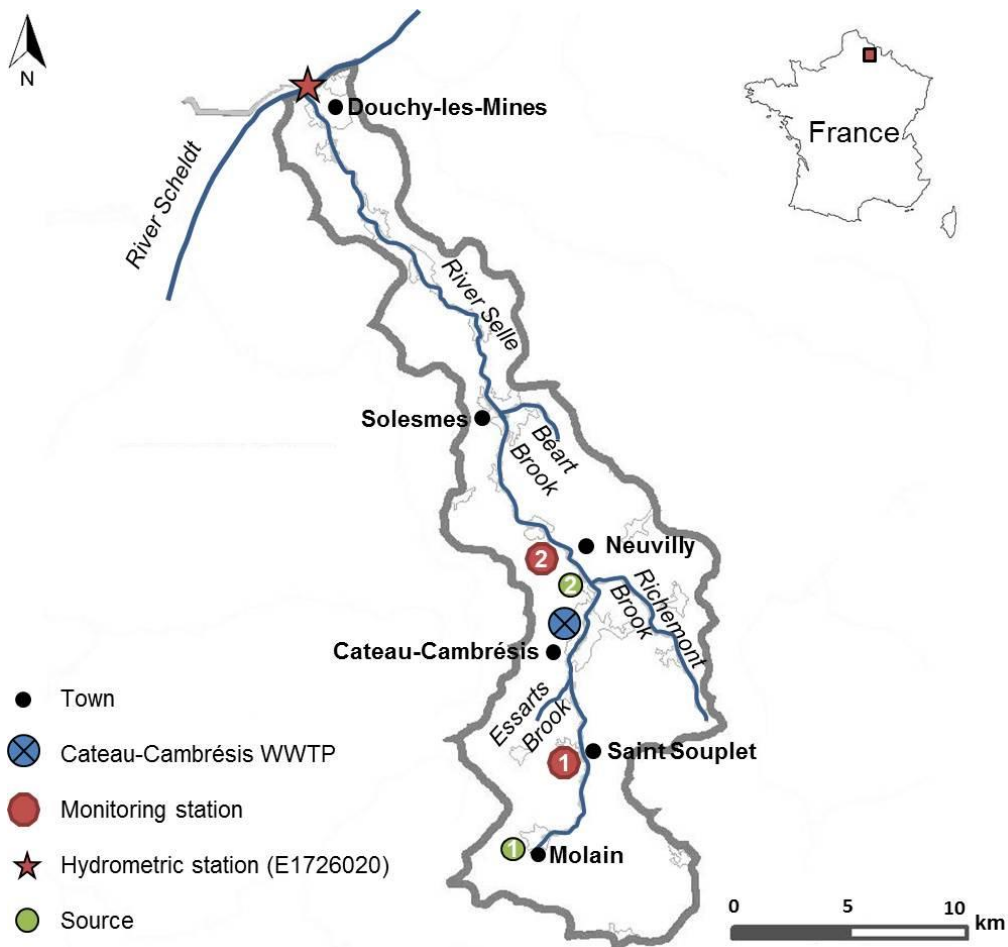


Figure 40 : Map of the River Selle catchment (northern France) showing the main towns (black circles), the Cateau-Cambrésis wastewater treatment plant (blue circle), the 2 high-frequency monitoring stations (red circles), the 2 main identified sources (green dots) and the hydrometric station (red star) at the downstream of the river.

### IV.3.2 High-frequency monitoring

Two automatic mobile monitoring stations belonging to the APWA were used to provide on-line measurements of water quality parameters (river flow, water temperature, pH, dissolved oxygen, turbidity, conductivity and total organic carbon) and nutrients (nitrates and phosphates). Station 1 was deployed at Saint Souplet (4 km away from the main source) where the surface water quality is supposedly undisturbed by anthropogenic pressures. Station 2 was deployed 17 km away from the main source at Neuville (Fig. 40) for the assessment of the impact of a 7,000 inhabitant-town on the water quality of the river. Data of the 9 parameters were collected every 10 minutes from May to August 2016 in the spring and summer seasons. The 10-minutes interval corresponds to the highest frequency of the monitoring stations. This frequency of measurement was chosen in order to clearly identify short-term variations such as daily cycles, short storm events and pollution discharges. Besides, to strengthen our statistical data treatment and the study of hysteresis patterns, a large dataset had to be collected. Unfortunately, such monitoring campaign could not be performed during the winter season due to technical and financial issues.

A full description of the measurement methods can be found in Ivanovsky et al. (2016). Briefly, the monitoring stations were supplied with surface water by a submerged pump ( $15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ). River flow velocity was recorded by a Doppler sensor. Probes were used to measure water temperature, pH, conductivity, dissolved oxygen and turbidity. Total organic carbon (TOC) and phosphates were measured by infrared spectroscopy and spectrophotometry respectively whereas nitrates were quantified by UV molecular absorption spectroscopy. Intercalibration of the stations was performed. One discrete water sample from each monitoring station was collected once a week during the 4 months of monitoring and sent to an accredited laboratory for the measurements of TOC, water temperature, pH, dissolved oxygen, conductivity, nitrates and phosphates. The difference between the monitoring stations and laboratory measurements was generally less than 10%.

### IV.3.3 Data analysis

#### IV.3.3.1 Determination of storm events, hysteresis indexes and trajectories

Storm events were determined from the hydrographs of the monitoring stations. Increases in river flow exceeding the base flow by 20% were defined as storm events (Blaen et al., 2017). The base flow was calculated by averaging dry-weather flows. A classification of the storm events was established according to their intensity: 'small', 'average' or 'heavy'. A 'small' storm event was defined by an increase of 20-50% above the base flow. An increase of 50-100% accounted for an 'average' storm event and finally flows exceeding the base flow by 100% defined 'heavy' storm events.

To investigate for hysteresis patterns among all the monitored parameters, concentration-flow curves were plotted for each storm event. The concentration and flow values were normalised according to the equation given by Lloyd et al. (2016) (Equation 16 and 17, respectively):

$$\text{Normalised } Q_i = \frac{Q_i - Q_{\min}}{Q_{\max} - Q_{\min}} \quad \text{Equation 16}$$

$$\text{Normalised } C_i = \frac{C_i - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}} \quad \text{Equation 17}$$

$Q_i$  and  $C_i$  refer respectively to the flow and concentration at time step  $i$ .  $Q_{\max}$  and  $Q_{\min}$  are respectively the maximum and minimum flows during an individual storm event. The maximum and minimum concentrations during an individual storm event are defined respectively by  $C_{\max}$  and  $C_{\min}$ . Clockwise hysteresis loops often occur when concentrations are higher on the rising limb of the hydrograph. On the other hand, anticlockwise loops often occur when concentrations on the falling limb are higher (Bowes et al., 2015). Hysteresis trajectories (clockwise, anticlockwise, complex or no hysteresis) were determined by the calculation of hysteresis indexes ( $HI_{\text{mid}}$ ) according to the method developed by Lawler et al. (2006). The method involves two steps: (i) the determination of the mid-point discharge ( $Q_{\text{mid}}$ ) for each storm event which in our case is equal to 0.5; and (ii) the interpolation of the concentration values at  $Q_{\text{mid}}$  on the rising and falling limbs of the hydrograph. Major hysteresis loops are characterised by high values of  $HI_{\text{mid}}$ . Positive  $HI_{\text{mid}}$  values describe clockwise hystereses while negative  $HI_{\text{mid}}$  values describe anti-clockwise hystereses. When no hysteresis is present, i.e. when the concentrations on the rising and falling limbs are equal, the  $HI_{\text{mid}}$  assumes a zero value.

#### IV.3.3.2 Principal component analysis

Principal component analysis (PCA) is a bilinear model based on the construction of common factors which are linear combinations of the original variables (Bro and Smilde, 2014). These factors are called principal components (PCs) and aim at extracting hidden structures from the original data. PCs account for the direction of maximum variance under the constraint of orthonormality. PCA allows the simultaneous analysis of a large number of samples characterised by multiple variables. In the present study, the PCA models were built using Matlab R2012b (The MathWorks, Inc.) and the Eigenvector PLS toolbox (Eigenvector Research, Inc.). The data matrices consisted of 5778 rows, resp. 6789 rows, corresponding to the samples collected during the monitoring period and 9 columns corresponding to the measured variables (river flow, water temperature, pH, dissolved oxygen, turbidity, conductivity, TOC, nitrates and phosphates) for Station 1, resp. Station 2. Measurement breakdowns corresponding to unusable data were discarded so that no missing data are present in

the data matrices. Autoscaling (mean centering and scaling each variable to unit standard deviation) was finally applied to the data before building individual PCA models for Station 1 and 2.

#### IV.3.4 Data provided by external institutions

Historical flow data from 1983 to 2016 were collected from the HYDRO website (MEDDE, 2015). Note that the hydrometric station E1726020 is located at the convergence of the River Selle and River Scheldt at Douchy-les-Mines (Fig. 40). Three groundwater samples from Source 1 and two groundwater samples from Source 2 were collected and measured by the APWA during the high-frequency monitoring campaign. The groundwater measurements are given in Table 23. Rainfall data were also provided by the APWA and were included in the results section (Fig. 41a).

Table 23 : Physico-chemical parameters measured by the Artois-Picardy Water Agency from May to August 2016 at Source 1 (Molain) and Source 2 (Neuvilly).

	Source 1			Source 2		
	Min	Average	Max	Min	Average	Max
Water temperature (°C)	11.1	11.4	11.8	11.4	11.7	11.9
Dissolved oxygen (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	6.5	7.8	8.5	7.5	8.3	9.1
pH (u.pH)	7.2	7.2	7.3	7.2	7.3	7.4
Conductivity (µS cm <sup>-1</sup> )	619	662	684	700	740	779
Turbidity (NFU)	0.4	1.0	2.3	0.3	0.5	0.7
DOC (mg L <sup>-1</sup> )	0.8	0.8	0.9	0.6	0.7	0.8
Phosphates (mgPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> L <sup>-1</sup> )	0.18	0.20	0.22	0.18	0.19	0.19
Nitrates (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	32.0	34.0	35.0	48.0	48.5	49.0

Abbreviations: Min: Minimum value; Max: Maximum value; DOC: Dissolved Organic Carbon

## IV.4 Results

### IV.4.1 Data related to dry weather

**River flow** - An average dry-weather flow of 0.50 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> was measured from May to August 2016 at Saint Souplet (Station 1). At the downstream of Cateau-Cambrésis (Station 2), a higher average dry-weather flow of 1.36 m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> was recorded. The low standard deviation values ( $\pm 0.01$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> and  $\pm 0.06$  m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup> resp. for Station 1 and Station 2) indicate that the river flow was constant during the dry days (Fig. 41b and Table 24).

**Water temperature, dissolved oxygen, pH and conductivity** - Water temperature, dissolved oxygen and pH exhibited diurnal variations throughout the high-frequency monitoring period (Fig. 41c,d,e). During the dry days, the water temperature values at Station 1 and 2 were on average 11.7°C and 13.6°C respectively. At both stations, the lowest water temperature values were measured at night. Higher amplitudes of the daily cycles were observed at Station 2. Dissolved oxygen and pH also

displayed higher values during the day than at night and the average dissolved oxygen level and pH were slightly higher at Station 2 (Table 24). As for conductivity, the average values recorded at both stations were almost similar. However, the maximal conductivity values at Station 2 were higher than those at Station 1 (Table 24). Finally, the minimal values of conductivity measured during the day highlighted diurnal variations of conductivity.

**Turbidity, TOC, nitrates and phosphates** - Turbidity seemed to follow the same trend as conductivity (Fig. 41g) with the highest values recorded at night. A difference of 27 NFU in the average values was measured between the two monitoring stations, with greater values at the downstream of Cateau-Cambrésis (Table 24). As for TOC, no particular trend was observed and no dry-weather peaks were identified at both monitoring stations (Fig. 41h). However, the average TOC values at the downstream of Cateau-Cambrésis were significantly higher (Table 24). Finally, during the dry-weather period, both nitrate and phosphate concentrations increased from the upstream of the river to the downstream of the river (Table 24). No phosphate peak was identified at Station 1 during dry weather.

#### IV.4.2 Data related to storm events

**River flow** - According to the definition of a storm event (subsection IV.3.3.1), 5 and 7 storm events were identified at Station 1 and 2 respectively, from May to August 2016 (Fig. 41b). Higher average flow values were recorded at the downstream of Cateau-Cambrésis by a factor of 3 (Table 24).

**Water temperature, dissolved oxygen, pH and conductivity** - At both monitoring stations, the water temperature during the storm events was higher than during dry weather. On the contrary, dissolved oxygen, pH and conductivity values decreased during the storm events (Fig. 41c,d,e and Table 24).

**Turbidity and TOC, nitrates and phosphates** - Both turbidity and TOC values increased during the storm events. At the downstream of Cateau-Cambrésis, higher values were recorded during the storm events but the difference between the dry weather and storm event values was similar to Station 1 (Table 24). The variations in turbidity and TOC during storm events at both stations were characterised by sharp increases followed by steady drops within few hours (Fig. 41g,h). Phosphates followed the same trend as turbidity and TOC, with an increase in concentration during storm events at both stations. On the other hand, nitrates decreased during the storm events at both stations. These variations were clearly visible on the 23<sup>rd</sup> of June 2016 (Fig. 41i,j). During this storm event, the phosphate concentrations at Station 2 reached the saturation value of the instrument ( $5 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ ).

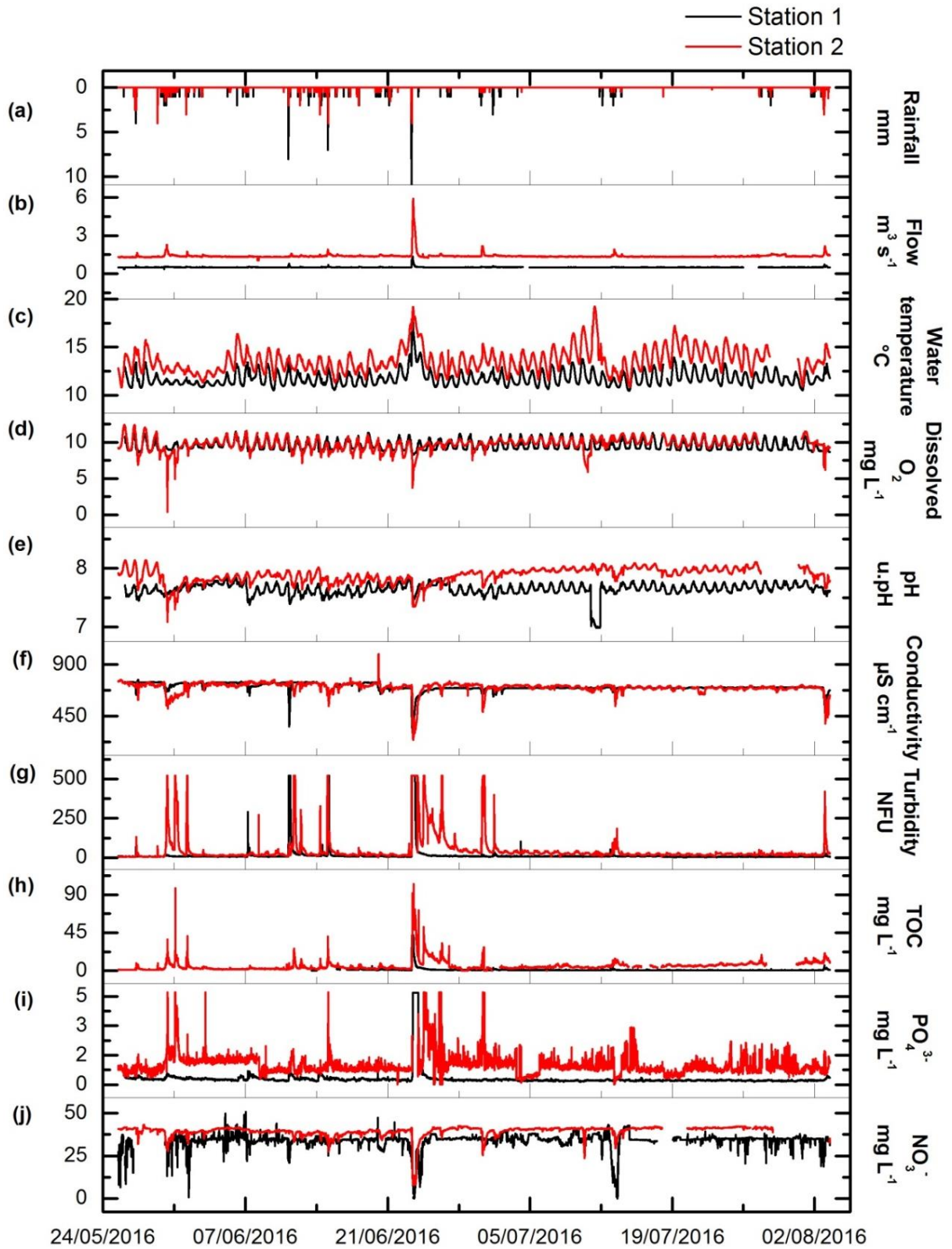


Figure 41 : Time series plots of the different parameters measured during the high-frequency monitoring at Station 1 (black line) and Station 2 (red line): a) rainfall; b) river flow; c) water temperature; d) dissolved oxygen ( $\text{O}_2$ ); e) pH; f) conductivity; g) turbidity; h) total organic carbon (TOC); i) phosphates ( $\text{PO}_4^{3-}$ ); j) nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ).



Table 24 : Summary of the high-frequency data collected from May to August 2016 at Station 1 and 2 during dry weather and storm events. Several values were coloured according to the threshold values assigned by the Water Framework Directive for the water quality status (see Supporting Information). Blue: high; green: good; yellow: moderate; orange: poor; and red: bad.

	Station 1								Station 2							
	Dry weather				Storm events				Dry weather				Storm events			
	Min	Average	Max	SD	Min	Average	Max	SD	Min	Average	Max	SD	Min	Average	Max	SD
Flow (m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup> )	0.37	0.50	0.73	0.01	0.49	0.57	1.34	0.15	1.05	1.36	2.16	0.06	1.28	1.70	5.90	0.72
Water temperature (°C)	10.5	11.7	14.3	0.7	10.8	13.0	18.4	1.6	10.8	13.6	19.2	1.2	11.6	13.8	19.2	1.9
Dissolved oxygen (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	8.7	9.6	11.5	0.7	8.2	9.2	11.0	0.7	5.9	9.8	12.4	0.8	0.4	8.9	11.1	1.3
pH (u.pH)	7.0	7.7	7.9	0.1	7.4	7.6	7.8	0.1	7.4	7.9	8.1	0.1	7.1	7.7	8.1	0.2
Conductivity (µS cm <sup>-1</sup> )	539	707	752	24	268	611	767	113	385	709	990	30	245	625	748	105
Turbidity (NFU)	3	9	83	7	5	143	>520	201	3	36	>520	58	6	170	>520	183
TOC (mg L <sup>-1</sup> )	0.1	0.9	6.4	0.4	0.8	9.2	42.2	12.6	<0.1	5.1	51.8	4.1	0.1	13.2	102.8	17.5
Phosphates (mgPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> L <sup>-1</sup> )	0.16	0.28	1.32	0.08	0.18	1.34	4.99	1.83	0.01	1.03	4.99	0.49	0.01	1.49	>5	1.04
Nitrates (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	<1	34.2	50.7	3.8	<1	25.9	35.9	9.5	23.7	40.0	43.2	1.6	8.1	33.8	41.5	7.7

Abbreviations: Min: Minimum value; Max: Maximum value; SD: Standard deviation; TOC: Total organic carbon

#### IV.4.3 Nitrate and conductivity hystereses

5 and 7 storm events were identified at Station 1 and 2 respectively (Fig. 42). Given the classification described in section IV.3.3.1, 3 ‘small’, 1 ‘average’ and 1 ‘heavy’ storm event were identified at Station 1, while 4 ‘small’, 2 ‘average’ and 1 ‘heavy’ storm event were identified at Station 2 (Table 25). Among all the parameters measured, only the nitrates and conductivity exhibited clear hysteresis patterns. Turbidity and phosphates seemed to display hysteresis patterns but the hystereses were very complex. Hysteresis indexes ( $HI_{mid}$ ) were therefore calculated for nitrates and conductivity only.

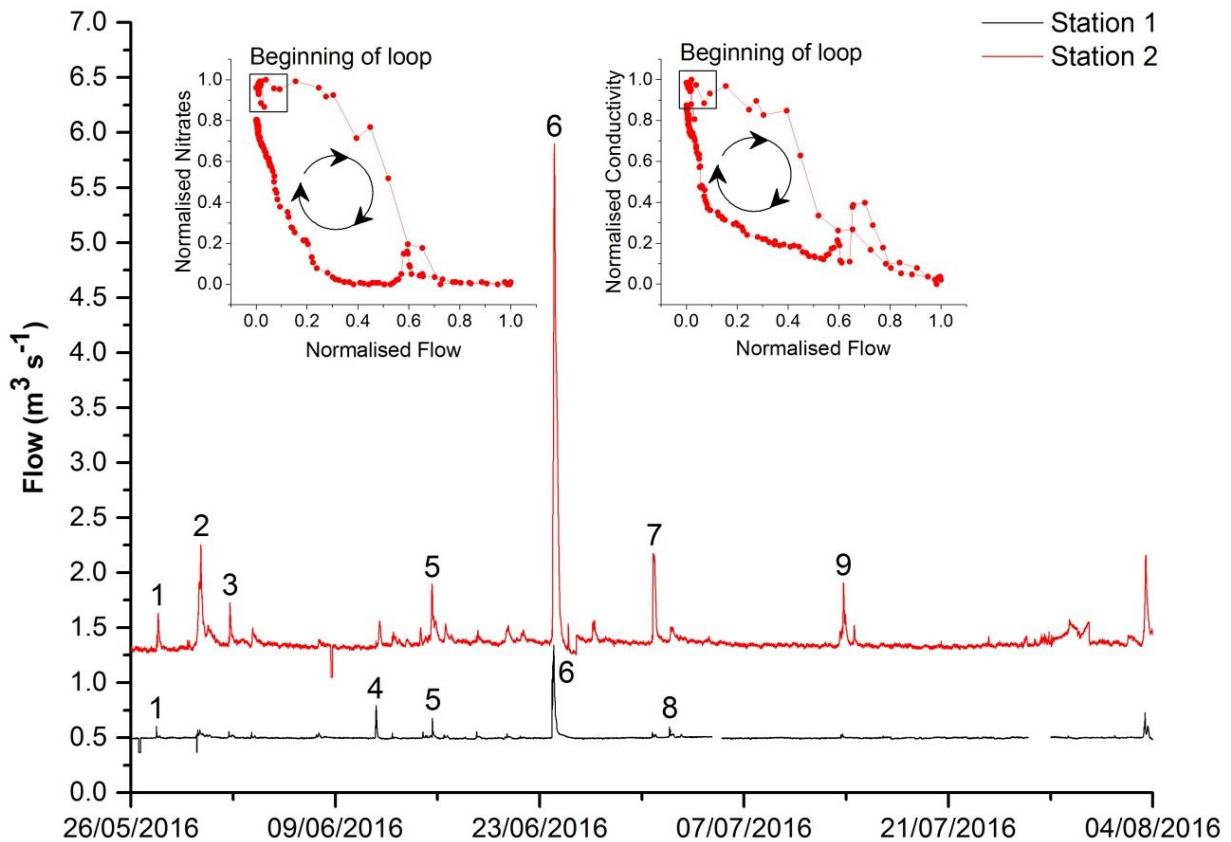


Figure 42 : River flow at Station 1 (black line) and Station 2 (red line) throughout the high-frequency monitoring programme. Each storm event is numbered in ascending order according to the date of the storm event. The 2 insets display the major clockwise hysteresis loops of nitrate (to the left) and conductivity (to the right) during the storm event 6 at Station 2.

The hysteresis trajectories for nitrates and conductivity were clearly clockwise since all the  $HI_{mid}$  values calculated were positive (Table 25). The values also increased correspondingly to the classification of the different storm events. For the ‘small’ storm events at both monitoring stations, the  $HI_{mid}$  values of nitrates and conductivity varied between 0.2 and 4.7. The nitrate concentration-flow curves for the ‘small’ storm events were characterised by a constant value and a sudden

decrease before returning to its initial concentration. The same phenomenon was observed for conductivity. Due to instrumental problems, no conductivity data were collected at Station 1 during the storm event 5. The ‘average’ storm events involved the event 4 at Station 1 and 2 and the event 7 at Station 2. The  $HI_{mid}$  values of nitrates and conductivity for the ‘average’ storm events ranged between 1.2 and 20.3. The only ‘heavy’ storm event (storm event 6 at both stations) occurred on the 23<sup>rd</sup> of June 2016 where the river flow increased up to  $6.0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . The hysteresis patterns at Station 1 were too complex for hysteresis index calculations. At Station 2, a  $HI_{mid}$  of 724 and 1.9 were calculated for nitrates and conductivity respectively (Table 25). During both ‘average’ and ‘heavy’ storm events, the concentration-flow curves produced hysteresis loops with a negative gradient.

Table 25 : Summary of the hysteresis indexes ( $HI_{mid}$ ) and trajectories for nitrates and conductivity observed in the River Selle between May and August 2016.

	Storm event	Classification of the storm event	Nitrates		Conductivity	
			$HI_{mid}$	Trajectory	$HI_{mid}$	Trajectory
Station 1	1	Small	No data		3.1	Clockwise
	4	Average	20.3	Clockwise	7	Clockwise
	5	Small	6.0	Clockwise	No data	
	6	Heavy	Complex pattern		Complex pattern	
	8	Small	Complex pattern		Complex pattern	
Station 2	1	Small	0.3	Clockwise	0.2	Clockwise
	2	Average	3.2	Clockwise	5.4	Clockwise
	3	Small	Complex pattern		Complex pattern	
	5	Small	1.2	Clockwise	1.6	Clockwise
	6	Heavy	724	Clockwise	1.9	Clockwise
	7	Average	1.2	Clockwise	1.7	Clockwise
	9	Small	4.7	Clockwise	4.4	Clockwise

#### IV.4.4 Exploring the data structure

Principal component analysis is a fundamental tool to investigate the structure of multivariate data, i.e. datasets containing multiple rows and columns. By reducing the dimensionality of the high-frequency dataset while preserving as much variability as possible, interpretability of the data structure was increased. 95% of the total variance in the dataset was explained by 6 principal components (PCs) for Station 1 and 7 for Station 2. However, in both cases, only the first 2 PCs were comprehensively interpreted since they explained most of the variations in the data.

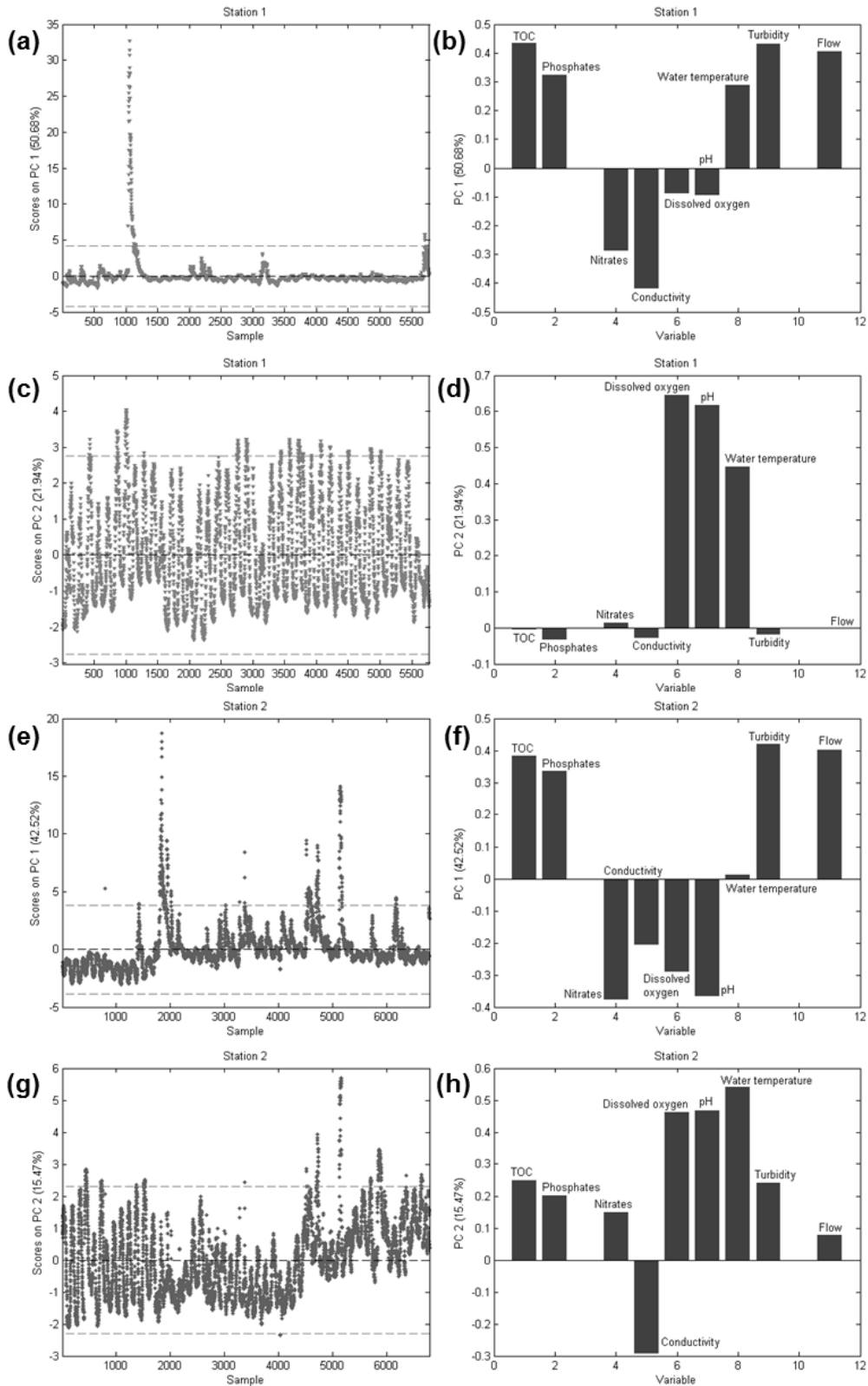


Figure 43 : The scores and loading plots of the PCA models built using the high-frequency monitoring dataset of Station 1 and 2: a) scores plot of PC1 for Station 1; b) loading plot of PC1 for Station 1; c) scores plot of PC2 for Station 1; d) loading plot of PC2 for Station 1; e) scores plot of PC1 for Station 2; f) loading plot of PC1 for Station 2; g) scores plot of PC2 for Station 2; h) loading plot of PC2 for Station 2.

**Station 1** - The first 2 PCs accounted for 51% (PC 1) and 22% (PC 2) of the total variance in the dataset. The scores plot of PC 1 points out that most of the samples remained in the 95% confidence limit, except for some extreme samples (samples 1039 to 1151) (Fig. 43a). The loading plot of PC 1 shows that the variables TOC, phosphates, water temperature, turbidity and flow were anti-correlated to nitrates, conductivity, dissolved oxygen and pH (Fig. 43b). The scores plot of PC 2 shows that 22% of the total variation in the dataset was explained by cyclic patterns (Fig. 43c). The variables nitrates, dissolved oxygen, pH and water temperature were anti-correlated to phosphates, conductivity and turbidity, as indicated on the loading plot of PC 2. Flow and TOC remained unchanged (Fig. 43d).

**Station 2** - The percentage variance explained by PC 1 and PC 2 were 43% and 15% respectively. The scores plot of PC 1 shows more extreme samples compared to that of Station 1 (Fig. 43e). The loading plot of PC 1 points out that the correlation between the variables was similar to that of Station 1, except for water temperature which remained unchanged (Fig. 43f). The cyclic patterns in the scores plot of PC 2 are less regular than that of Station 1 (Fig. 43g). The loading plot of PC 2 shows that conductivity was anti-correlated to all the other variables during the high-frequency monitoring (Fig. 43h).

## IV.5 Discussion

Before suggesting local scenarios of the impact of climate change on the River Selle, it is important to understand its functioning. Results from this high-frequency monitoring study including the variations in river flow, nitrate concentrations and water temperature indicate that the River Selle is mainly fed by groundwater. The assessment of the historical flow data (1983 to 2016) points out a difference of only  $0.4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  between the high and low flows. This means that the average river flow is relatively constant throughout the year. However, since Pickaert and Quidé (2011) clearly linked the flow of the River Selle to the height of the piezometric level, the gradual drop in the groundwater recharge as predicted by the Explore 2070 models, would impact the overlying flow of the river over the next decades. The dilution of the nitrates during storm events and the average dry-weather nitrate concentrations at both monitoring stations being relatively similar to the concentrations measured in the groundwater [ $34.2 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$  at Station 1 and  $34.0 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$  at Source 1;  $40.0 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$  at Station 2 and  $48.5 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$  at Source 2 (Table 23)] are clear evidence that exchanges with the groundwater are predominant in the River Selle. Jarvie et al. (2005) also reported similar nitrate concentrations in the surface water and groundwater in the Hampshire Avon catchment which is groundwater-dominated. Another characteristic of rivers dominated by groundwater is a stable thermal regime (Sear et al., 1999). Ivanovsky et al. (2016) studied the fluctuations in the water

temperature of the River Marque (northern France) which is primarily fed by storm run-offs. They reported that the thermal variations in the River Selle were 40% lower than that in the River Marque. This implies that River Selle has a more stable thermal regime than a river fed by run-offs. Given the fact that the River Selle is dominated by groundwater, the decrease in groundwater recharge (6-46%) as predicted by the Explore 2070 project, will most likely impact the water demand in the catchment and decrease the flow of the River Selle. The latter would become inadequate to maintain ecological functions such as in-stream habitats for fish and other aquatic species (Taylor et al., 2013). Furthermore, due to the reduction in flushing rates during extreme low flows, the retention and concentration of pollutants would increase (Mosley, 2015). According to the predictions for northern France, the dilution of pollution would decrease severely with the decrease in river flow (APWA, 2008). However, political, social and technological aspects such as: (i) the evolution of the population which is currently dropping in the River Selle catchment; (ii) the evolution of water demand; (iii) the implementation of new wastewater treatment technologies; and (iv) political choices regarding environmental protection, thereby revising the sewer systems in the catchment, can help mitigate these predictions (Capon et al., 2018).

The strategic positioning of the 2 monitoring stations covering the Cateau-Cambrésis town provided interesting insights on the impact of one-off climatic events on the water quality of the River Selle. Station 1, which was located in a rural area (Saint Souplet), was considered as our reference station. This assumption was confirmed by the PCA models. Given the results of the scores and loading plots of PC 2, the daily variations of photosynthesis and respiration in the river can be explained by PC 2. Indeed, biogeochemical processes involving increases in dissolved oxygen, pH and water temperature during the day and decreases at night are now well established (Nimick et al., 2011). The highly significant positive loadings of dissolved oxygen, pH and water temperature together with the regular cyclic dispersion of the scores values in PC 2 (Fig. 43c,d) indicate that the water quality of the River Selle at Saint Souplet is mostly governed by biological activities during dry weather. Anthropogenic pressures can therefore be neglected at the upstream of the river. Moreover, the dry-weather dissolved oxygen level during the high-frequency monitoring at Saint Souplet ( $9.6 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ ) was on average good and the average pH value (7.7 u.pH) suitable for aquatic life (Boyd, 2015). Although the PCA models highlighted the photosynthesis/respiration processes, they did not bring to light the diurnal variations of conductivity and turbidity. Night-time increases of conductivity are reported to be linked to the diurnal changes in photosynthesis/respiration, more precisely to the increase of bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) concentrations derived from respired  $\text{CO}_2$  (Halliday et al., 2014; Hayashi et al., 2012). On the other hand, nocturnal feeding and movement of fish and invertebrates can be responsible for night-time increases of turbidity (Loperfido et al., 2010; Nimick et al., 2011).

The conductivity and turbidity cycles being less frequent than those of dissolved oxygen, pH and water temperature throughout the high-frequency monitoring could explain why the PCA models did not reveal the diurnal variations of conductivity and turbidity.

The comparison of the average dry-weather values (Table 24) and the scores and loading plots of PC 2 between the 2 monitoring stations highlight the impact of the Cateau-Cambrésis town on the water quality of the River Selle. The disturbances in the score values at Station 2 together with the positive correlation between the loadings of oxygen, pH, water temperature and TOC, phosphates, nitrates, turbidity (Fig. 43g,h) point out that during dry weather the water quality at the downstream of Cateau-Cambrésis is governed by photosynthesis/respiration processes and to a lesser extent urban inputs. Alternating period of precipitation/dissolution mainly controlled by pH and dissolved oxygen fluctuations can describe the negative correlation of conductivity in PC 2 with oxygen and pH (Hayashi et al., 2012). The urban area around Cateau-Cambrésis and the Cateau-Cambrésis WWTP undeniably contribute to the observed increases in the loading values of all the variables in PC 2. These increases can be attributed mostly to WWTP discharges during dry weather but also to other sources such as illicit discharge connections, leaking sewer systems, and failing septic systems (Paul and Meyer, 2001). The reduction in the river flow as predicted by the Explore 2070 project, will limit the dilution of pollutants coming mainly from WWTPs or from soil leaching, especially during storm events (phosphates in our case, pharmaceutical residues and metals such as Cu and Zn). If wastewater treatment efficiency is not improved, the physico-chemical and ecological quality status of the river will degrade severely.

According to the Water Framework Directive (WFD), the assessment of the ecological quality status (EcoQS) of a river is based upon biological, hydromorphological and physico-chemical quality elements. The EcoQS is defined by 5 classes: 'bad', 'poor', 'moderate', 'good' and 'high' (EU, 2000) (see Supporting Information). In our case, the physico-chemical parameters measured during the high-frequency monitoring, namely, dissolved oxygen, pH, TOC, nitrates and phosphates, were considered for the evaluation of the physico-chemical status (PCQS) of the River Selle. A qualitative assessment using the high-frequency data shows that at present, the overall dry-weather PCQS at Saint Souplet is 'good' whereas at the downstream of Cateau-Cambrésis, the overall PCQS is 'moderate'. Based on the average dry-weather values dissolved oxygen and pH values obtained during the high-frequency monitoring, the PCQS at both Saint Souplet and at the downstream of Cateau-Cambrésis is evaluated as 'high' since the average values exceed the threshold concentration of  $8.0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$  and range between 6.5 u.pH and 8.2 u.pH. The nitrate concentrations ( $<50.0 \text{ mgNO}_3^- \text{ L}^{-1}$ ) also contribute the 'good' PCQS at both monitoring station. Considering the TOC ( $>5.0 \text{ mg L}^{-1}$ ) and phosphate ( $<0.5 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ ) values, the PCQS at Saint Souplet is 'high' and 'good' respectively.

However, at the downstream of Cateau-Cambrésis, the PCQS falls to 'moderate' due to the phosphate concentrations ( $\sim 1.0 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ ). High phosphate concentrations in the surface water are characteristic of urban discharges (Paul and Meyer, 2001). Increases in phosphate loads in rivers, especially during extreme low-flow periods and increases in water temperatures as predicted by Explore 2070 would increase the risk of eutrophication and eventually the degradation of the water quality status (Charlton et al., 2018; Van Vliet and Zwolsman, 2008).

During storm events, the surface water quality of the River Selle is degraded, particularly at the upstream of the river. PC 1 describes the variations during storm events since the loading values of river flow increase significantly (Fig. 4b). In comparison to the loading plot of Station 2 (Fig. 4f), the loading values of all the variables at Station 1 (Saint Souplet) are more disturbed. Due to the absence of WWTPs at the upstream of the river, pollution loads from combined sewer overflows (CSOs) discharges and/or leaching of agricultural soils most likely contribute to the increases in turbidity, TOC and phosphates and decreases in dissolved oxygen at Saint Souplet. At the downstream of Cateau-Cambrésis, the consequences of storm events on the water quality are clearly highlighted, particularly during the 'heavy' storm event 6. Indeed, during storm events, additional pollution loads of untreated/poorly treated wastewater from WWTPs, combined sewer overflows (CSOs) and urban run-offs most likely contribute to the significant peaks of phosphates and turbidity and to the decrease in dissolved oxygen. The sharp drop in dissolved oxygen during the storm event 6 could have resulted in a one-off anoxic event.

Aside from the multivariate data analysis, the nitrate and conductivity hystereses give further insights on the functioning of the river during storm events. The clockwise hystereses with a negative gradient indicate that both nitrates and conductivity produced dilution curves during the storm events, confirming once again that the River Selle is primarily dominated by groundwater. Given the shape at the beginning of the hysteresis loop for the 'small', 'average' and 'heavy' storm events, two different mechanisms can be proposed: (i) the storm event starts to generate pressure on the groundwater which immediately feeds the river; and (ii) early soil leaching and storm water discharges have similar salt content and nitrate concentrations as in the river. As a result, river flow increases without any change in conductivity or nitrate concentrations (Figure 42). The second phase of the hysteresis loop consists in the discharge of less enriched storm water which dilutes the salt content and nitrates in the river. The nitrates and conductivity  $HI_{mid}$  values are generally similar, except for the 'average' storm event 4 at Station 1 and the 'heavy' storm event 6 at Station 2 (Table 25). The significantly higher  $HI_{mid}$  values for the nitrates suggest that no significant stock of inorganic N is rapidly mobilised from the catchment during 'average' and 'heavy' storm events, as observed for the phosphates where sharp increases occur quite instantaneously after storm events. The



comparison of the  $HI_{mid}$  values between Station 1 and 2 would have given a better understanding of the behaviour of the nitrates and conductivity. Unfortunately, due to numerous complex hystereses and lack of data for 2 'small' storm events at Station 1, it is difficult to make a robust comparison. Nevertheless, the available  $HI_{mid}$  values at Station 1 seem to be more important than at Station 2, suggesting that the dilution mechanism could be more significant at the upstream of the river. The input of a greater volume of storm water less enriched in nitrates could explain the differences in the dilution proportions. A larger volume of storm water with higher phosphate concentrations can also explain why the degradation of the water quality at Saint Souplet is more important compared to the downstream of Cateau-Cambrésis. Indeed, the PCQS according to the phosphates at Saint Souplet decline from 'good' during dry weather to 'moderate' during storm events due to a difference of  $1.06 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ . At the downstream of Cateau-Cambrésis, the PCQS changes from 'moderate' to 'poor' due to a difference of only  $0.47 \text{ mgPO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$ . Phosphates will therefore be limiting for the achievement of the 'good' PCQS imposed by the WFD, particularly at the upstream of the river. Sewage systems in the catchment need to be revised. Adaptation and mitigation strategies such as the implementation of retention basins at the upstream of the river could help limiting the impact of climate change on the River Selle.

#### IV.6 Conclusions of the article

The 4-month high-frequency monitoring of the River Selle at sub-hourly intervals allowed a better understanding of the functioning of the river during spring and summer. The behaviour of key parameters of water quality and nutrients during dry weather and storm events provided the following highlights:

- The behaviour of river flow, water temperature and nitrate concentrations showed that the River Selle is dominated by groundwater. The dilution of the nitrates during storm events clearly shows that the nitrates in the River Selle are provided by the groundwater.
- The decrease in groundwater recharge as predicted by the Explore 2070 project would highly impact the water demand in the catchment and would lead to a decrease in the flow of the River Selle. Due to the reduction in flushing rates, the retention and concentration of pollutants such as phosphates from sewage systems would increase during extreme low flows if wastewater treatment plants are not improved and if sewer systems are not seriously revised.
- The reference station located at Saint Souplet reveals low anthropogenic pressure during dry weather but is significantly impacted during storm events, particularly by phosphates which degrade the PCQS of the river. The changes in the PCQS of the river between dry weather and

storm events were easily recorded by the high-frequency monitoring stations but would have been more complicated with a low-frequency monitoring such as grab sampling.

- During dry weather, the River Selle at the downstream of the Cateau-Cambrésis town is severely impacted by phosphates, indicating inputs of poorly treated wastewater into the river. Additional loads of pollution contribute to the degradation of the water quality during storm events as clearly proven by the high-frequency monitoring. In addition, the rise in water temperatures as predicted by the Explore 2070 project could increase the risk of eutrophication.

The Explore 2070 climatic models forecasted relatively constant rainfall for northern France, but longer periods of low flows during summer and more intense rainfall in winter. According to our results, the water quality of the River Selle should deteriorate during spring and summer if measures to reduce dry-weather and storm events pollution sources are not undertaken rapidly. Efforts to combat soil leaching and the revision of sewage works in the catchment of the River Selle are two major points to consider. This study finally revealed the importance of understanding the current behaviour of a water body towards dry weather and storm events before suggesting generalised local scenarios of the impact of climate change on surface water quality. High-frequency monitoring provides good insights but to go further in our predictions, a long-term high-frequency monitoring over at least one year should be performed in order to assess the seasonal dynamics of surface water quality. Results from our study therefore need to be strengthened by an additional high-frequency monitoring in the autumn and winter season. However, since long-term high-frequency monitoring requires important human and financial resources, there is a growing need to develop more cost-effective high-frequency monitoring systems. The on-line high-frequency monitoring of other key parameters such as trace metals, pesticides, pharmaceutical residues and composition of dissolved organic matter also need to be developed to complete our study.

Finally, this paper can be considered as a preliminary work for a scientific strategy which can be implemented by other watersheds in order to better understand the functioning of water bodies according to different weather conditions and by using a high-frequency monitoring. Several key points must be considered: (i) the determination of a reference station and the groundwater composition; (ii) a high-frequency monitoring over at least one year; (iii) the monitoring of pollution tracers to clearly distinguish between the different sources of pollution; and (iv) multivariate data analysis to highlight trends and correlations that cannot be detected by expert eyes. The next important step will be to use the high-frequency data to build an impact model for the prediction of the evolution of water quality under climate change. For a robust model, progress in wastewater treatment technologies, changes in agricultural practices, land-use, population, water demand,

global and local environmental policies as well as changes in management strategies must be taken into consideration.

**Acknowledgments**

This work was supported by the CPER Climibio, the Artois-Picardy Water Agency (APWA), the Hauts-de-France Region, the French Ministry of Higher Education and Research and the European Regional Development. The authors are grateful to David Dumoulin, Melinda George, Veronique Alaimo and Christine Grare from the LASIR (University of Lille) and Giovanni Lamonica from the APWA for their help in the preparation of the field campaigns and analyses.

**Supporting information**

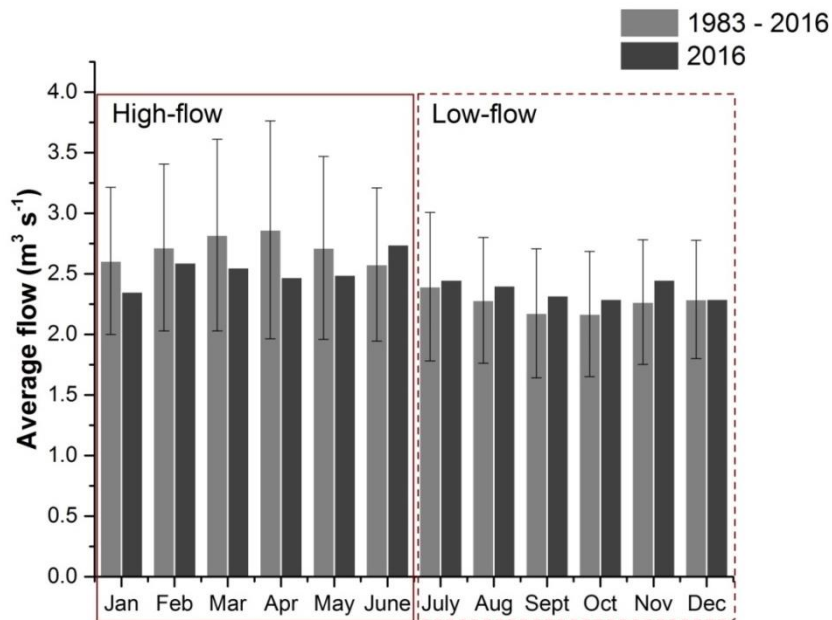


Figure 44 : Monthly average flow in the River Selle for the year 1983 to 2016 (light grey) and for the year 2016 (dark grey).

Table 26 : Threshold values of the water quality status assigned by the Water Framework Directive for the following parameters: dissolved oxygen, pH; dissolved organic carbon (DOC), phosphates and nitrates.

Physico-chemical parameters	High	Good	Moderate	Poor	Bad
Dissolved oxygen (mgO <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	>8	8 - 6	6 - 4	4 - 3	<3
Minimum pH (u.pH)	>6.5	6.5 - 6	6 - 5.5	5.5 - 4.5	<4.5
Maximum pH (u.pH)	<8.2	8.2 - 9	9 - 9.5	9.5 - 10	>10
DOC (mgC L <sup>-1</sup> )	<5	5 - 7	7 - 10	10 -15	>15
Phosphates (mgPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> L <sup>-1</sup> )	<0.1	0.1 - 0.5	0.5 - 1	1 - 2	>2
Nitrates (mgNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> L <sup>-1</sup> )	<10	10 - 50	>50	-	-

## IV.7 Conclusions

Au vu des résultats de ce chapitre, la stratégie du suivi haute fréquence a permis d'avoir une vision très fine des mécanismes biogéochimiques dans la Selle Rivière par temps sec et temps de pluie. Ce dernier a été défini en fonction du débit enregistré pendant les 4 mois et non par la mesure simple de la pluviométrie car la définition d'un évènement pluvieux en fonction de la pluviométrie est très complexe. Cette méthode de calcul et de définition des évènements pluvieux nous a permis de faire une classification et de distinguer des évènements pluvieux en amont différent de l'aval de la rivière. Il a été d'abord important de tracer les courbes amont - aval pour comprendre les différences entre les paramètres et mettre en évidence des cycles journaliers comme pour le pH, oxygène mais aussi pour la turbidité et la conductivité par temps sec. Mais pour aller plus loin dans les interprétations les modèles ACP se sont avérés être un outil robuste dans la compréhension des corrélations entre les paramètres. Nous avons ainsi pu mettre en avant que Saint Souplet qui se trouve tout en amont de la rivière a une faible pression anthropique. Par temps sec, la rivière à cet endroit est régie essentiellement par les processus de photosynthèse et respiration. Par contre, par temps de pluie, la Selle Rivière à Saint Souplet est fortement impactée par les phosphates. Le fait d'avoir entouré une petite zone avec une station d'épuration entre la ville de Saint Souplet et Neuville, nous a permis de dire qu'en aval de cette station, la rivière est régie et par les processus de photosynthèse-respiration et par des apports anthropiques. Par temps de pluie, la Selle Rivière à Neuville est également fortement impactée par les phosphates.

La Selle Rivière est une rivière qui est dominée essentiellement par les échanges nappe-rivière au vu de la stabilité du débit. Ce mode de fonctionnement de la rivière a un impact prononcé sur le comportement de la rivière et son évolution future face au changement climatique. Le suivi haute fréquence avec les stations de monitoring est un outil performant et fournit de bons renseignements, mais pour aller plus loin dans les prévisions, il faut effectuer une surveillance à long terme à haute fréquence afin d'évaluer la dynamique saisonnière de la qualité de l'eau de surface. Étant donné que cette approche nécessite d'importantes ressources humaines et financières, il existe un besoin croissant de systèmes de surveillance haute fréquence rentables. Il serait également intéressant d'investir dans de futurs développements pour mesurer d'autres paramètres comme les micropolluants ou encore la nature de la matière organique.

## **Chapitre V**

---

Caractérisation de la matière organique dissoute



## V.1 Introduction

Ce dernier chapitre est consacré à la caractérisation de la matière organique dissoute dans un milieu aquatique et constitue un travail exploratoire et nouveau au sein de notre équipe. La technique de spectroscopie 3D a été utilisée pour caractériser la matière organique dissoute (MOD) de notre site d'étude. En effet, la spectroscopie de fluorescence est une méthode attrayante pour l'étude de la MOD car la collecte des données est facile et directe. De plus, cette technique permet d'obtenir des informations sur la composition de la MOD. La spectroscopie de fluorescence a été très largement utilisée pour caractériser la matière organique dans l'eau de mer (Coble, 1996; Coble et al., 1990; Conmy et al., 2004; Drozdowska, 2007; Murphy et al., 2008) et dans les eaux douces (Baker, 2002; Carstea et al., 2010; McKnight et al., 2001; Stedmon et al., 2003). Elle a servi pour caractériser la qualité des eaux usées et des effluents bruts (Baker, 2001; Boving et al., 2004; Pfeiffer et al., 2008), industriels (Borisover et al., 2011; Li et al., 2015; Santos et al., 2001) ou encore agricoles (Baker, 2002; Old et al., 2012).

De ce fait, des échantillons d'eau de surface de la Selle Rivière, d'eau souterraine et des effluents en sortie de station d'épuration ont été analysés au moyen de l'émission de fluorescence. Les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF) enregistrées pour un grand nombre d'échantillons ont été traitées par l'analyse PARAFAC afin de décomposer les spectres de fluorescence en composantes distinctes. La variabilité spatio-temporelle de la composition et de la quantité de la MOD ont ensuite été étudiées. Enfin, un traitement statistique par Analyse en Composantes Principales (ACP) a été réalisé dans le but de démontrer l'utilisation possible de la MOD comme traceur d'apports anthropiques ou d'apports de la nappe. Les différentes composantes modélisées (caractéristiques des différents fluorophores) par PARAFAC ont été mis en corrélation avec les différents traceurs potentiels évoqués précédemment dans le Chapitre III et IV, notamment le gadolinium (d'origine anthropique par la surface) et les nitrates (d'origine souterraine suite à des épandages en agriculture excessifs en azote).

## V.2 Caractérisation de la MOD par spectroscopie de fluorescence

Une des propriétés de la matière organique dissoute facilement mesurable est celle de la fluorescence [(Coble, 1996) ; voir le Chapitre II section II.7.3.1 pour la description du phénomène de d'émission de fluorescence d'un point de vue théorique et le principe de la spectroscopie de fluorescence]. La spectroscopie de fluorescence s'avère donc être une technique très intéressante pour caractériser la composition de la MOD (voir le Chapitre I section I.3.4 pour une description de la composition de la matière organique), c'est-à-dire selon les différents types de fluorophores la constituant. Ces fluorophores ou groupes de fluorophores présentent des spécificités propres tels

qu'un couple de longueurs d'onde d'excitation et d'émission correspondant au maximum d'intensité de fluorescence, également appelé pic ou massif de fluorescence.

### V.2.1 Composantes de fluorescence d'intérêts de la MOD

La nomenclature la plus ancienne et la plus répandue des pics de fluorescence présents dans la matière organique est celle de Coble et al. (1990). Deux pics pour la fluorescence des substances humiques (les pics A et C), et un pic B pour la fluorescence des tyrosines ont été définis. Coble (1996) a par la suite introduit les pics T (de type tryptophane) et le pic M qui est associé aux substances humiques d'origine marine. L'identification des pics a été réalisée sur des échantillons d'eau de mer et d'eau douce. Le Tableau 27 présente les couples de longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) et d'émission ( $\lambda_{em}$ ) de ces pics de fluorescence et la Figure 45 illustre un exemple de l'emplacement de ces différents pics sur une matrice d'excitation-émission de fluorescence (MEEF).

Tableau 27 : Longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) et d'émission ( $\lambda_{em}$ ) des principaux pics de fluorescence d'après la nomenclature établie par Coble (1996).

Pic	$\lambda_{ex}$ (nm)	$\lambda_{em}$ (nm)	Fluorophore
B	275	310	Tyrosine-like (Protein-like)
T	275	340	Tryptophan-like (Protein-like)
A	260	380-460	Humic-like
M	312	380-420	Marine humic-like
C	350	420-480	Humic-like

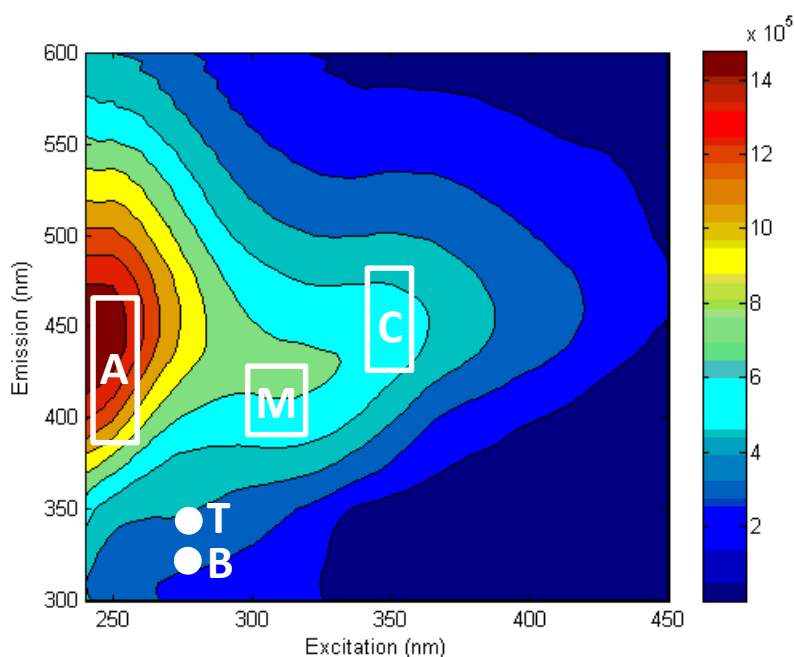


Figure 45 : L'emplacement des massifs de fluorescence B, T, A, M et C sur une MEEF.



Avec l'accroissement des études autour de la caractérisation de la MOD et l'utilisation de l'analyse PARAFAC, plusieurs nomenclatures de pics ayant différents maxima d'intensité de fluorescence ont été proposées. Pour la caractérisation de la MOD de notre site d'étude, nous nous sommes basés uniquement sur les noms des fluorophores issus de Coble et al. (2014). Les fluorophores d'intérêts sont présentés dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Composantes de fluorescence d'intérêts avec leurs couples de longueurs d'onde d'excitation ( $\lambda_{ex}$ ) et d'émission ( $\lambda_{em}$ ) et leur type de source. Adapté de Coble et al. (2014).

Fluorophore	Couple $\lambda_{ex}$ (nm)/ $\lambda_{em}$ (nm)	Source
Tyrosine-like (Protein-like)	230/305 275/305	Autochtone
Tryptophan-like (Protein-like)	230/340 275/340	Autochtone
Humic-like M	240/350–400 290–310/370–420	Autochtone, microbienne
Humic-like C	260/400–460 320–365/420–470	Allochtone, terrestre
Humic-like C <sup>+</sup>	250/470–504 385–420/470–504	Allochtone, terrestre

### V.2.1.1 Composés humiques

La fluorescence des composés de type humique est due à la présence de substances humiques issues de la reminéralisation de la matière organique présente dans les sols et dans la colonne d'eau et dans les sédiments en milieu aquatique. Les composés humiques d'origine terrestre (Humic-like C et C<sup>+</sup>) représentent le signal dominant dans les milieux aquatiques (Coble et al., 2014). D'après Stedmon et al. (2003), les composés de type Humic-like C<sup>+</sup> représentent la fraction de masse moléculaire élevée de la matière organique d'origine terrestre. Il est à noter que les composés de type Humic-like C et C<sup>+</sup> incluent les pics de fluorescence A et C (voir Tableau 27 et Figure 45) car dans l'environnement, les pics C et A sont toujours observés ensemble, bien que le rapport des intensités de fluorescence de ces deux pics présente une certaine variabilité (Coble et al., 2014).

L'activité biologique pendant le transport fluvial ou dans l'océan côtier peut donner lieu à la production de nouvelles substances fluorescentes, y compris une substance humique plus récente. La fluorescence associée à cette nouvelle substance humique correspond au Humic-like M. Sa présence indique une activité microbienne récente (Stedmon et Markager, 2005).

### V.2.1.2 Composés protéiniques

La fluorescence de type protéinique a été associée à la zone d'activité biologique de la MOD dans les milieux aquatiques (Coble et al., 2014). Cette zone est dite protéinique car les maxima des intensités de fluorescence dans cette zone sont semblables à ceux observés en analysant des acides aminés standards en laboratoire (Yamashita et Tanoue, 2003). Il s'agit notamment des acides aminés tyrosine et tryptophane qui comportent des systèmes électroniques délocalisés (Coble, 1996).

### V.2.2 Méthodes d'interprétation des spectres de fluorescence

Il existe plusieurs méthodes pour interpréter la grande quantité de données contenue dans les matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF), notamment la méthode du « peak picking », le calcul des indices de fluorescence, l'intégration régionale de fluorescence et la décomposition spectrale par l'analyse factorielle parallèle (PARAFAC).

**Peak picking** - Le « peak picking » est l'approche la plus simple pour exploiter les données des MEEF. Il existe deux façons de procéder. La première consiste à relever l'emplacement des maxima des intensités de fluorescence dans une MEEF et les attribuer aux régions de fluorescences similaires issues de la littérature. La seconde méthode consiste à relever les maxima des intensités de fluorescence d'une région d'excitation-émission prédéfinie d'après la littérature (Korak et al., 2014). La méthode du « peak picking » est très simple d'utilisation mais peut induire des erreurs d'interprétation. En effet, la position de fluorescence maximale peut changer selon la nature de l'échantillon en raison des effets de matrice, des changements dus à l'altération de la structure physico-chimique des fluorophores lors de l'échantillonnage et de la manipulation des échantillons (Zsolnay, 2003).

**Indices de fluorescence** - Une variété d'indices peut être utilisée pour évaluer les propriétés fluorescentes de la MOD. La plus couramment utilisée est l'indice de fluorescence (IF). Ce dernier fournit des informations sur la source de la MOD. Quand la MOD provient d'une dégradation d'organismes autochtones comme des bactéries, algues et phytoplancton, sa source est dite d'origine microbienne/autochtone. A contrario, quand elle est issue de la décomposition des végétaux, la MOD est dite d'origine terrestre/allochtone (Fellman et al., 2010).

L'indice de fluorescence est obtenu en calculant le rapport des intensités de fluorescence émises aux longueurs d'onde d'émission de 470 nm et 520 nm, pour une longueur d'onde d'excitation 370 nm (Cory et McKnight, 2005; McKnight et al., 2001). Une valeur d'IF inférieure à 1,2 indique une source d'origine allochtone tandis qu'une valeur supérieure à 1,8 correspond à une source autochtone. Une valeur comprise entre 1,2 et 1,8 indique une MOD d'origine mixte (Cory et McKnight, 2005).

L'avantage de l'IF est qu'il donne des valeurs quantifiables simples à calculer et à comprendre. Néanmoins, des informations importantes et significatives contenues dans les MEEF ne sont alors pas utilisées.

**Intégration régionale de fluorescence** - Chen et al. (2003) ont été les premiers à proposer une intégration de la fluorescence au sein d'une région. L'avantage de cette méthode est qu'elle utilise des MEEF entières. Cependant, le choix et la définition des régions ne peuvent pas être transférables et la variabilité des longueurs d'onde n'est pas prise en compte.

**Décomposition spectrale par analyse factorielle (PARAFAC)** - Les méthodes d'interprétation détaillées ci-dessus sont relativement arbitraires. Il est apparu alors nécessaire de développer des outils statistiques robustes pour traiter de manière qualitative et quantitative le grand jeu de données multivariées contenues dans les MEEF. A ce jour, PARAFAC est l'algorithme de traitement le plus couramment utilisé pour définir le nombre de composantes de fluorescence, leurs intensités maximales de fluorescence ainsi que l'allure des spectres d'excitation-émission des différents fluorophores identifiés dans chaque échantillon analysé. L'analyse PARAFAC permet de procéder à une approche plus précise et fine des MEEF car elle utilise toutes les données contenues dans celles-ci. Le principe de PARAFAC a été détaillé dans le Chapitre II section II.7.3.2.

### V.3 Etude des MEEF

Entre 2016 et 2018, 56 échantillons, dont 5 échantillons d'eau souterraine, 8 échantillons d'effluents en sortie de STEU et 43 échantillons d'eau de surface, ont été prélevés sur le bassin versant de la Selle Rivière. Après analyse par spectroscopie de fluorescence, les 56 matrices d'excitation-émission de fluorescence obtenues ont constitué notre jeu de données.

#### V.3.1 Calcul des indices de fluorescence

L'indice de fluorescence (IF) a été calculé d'après l'équation 18 de Cory et McKnight (2005), où  $\lambda_{em}$  et  $\lambda_{ex}$  correspondent respectivement aux longueurs d'onde d'émission et d'excitation.

$$IF = \frac{\text{Intensité de fluorescence à } \lambda_{em} = 470 \text{ nm}}{\text{Intensité de fluorescence à } \lambda_{em} = 520 \text{ nm}} \text{ pour } \lambda_{ex} = 370 \text{ nm} \quad \text{Équation 18}$$

Dans un premier temps, l'indice de fluorescence a été calculé pour l'ensemble des points de prélèvement. Des valeurs comprises entre 1,48 et 2,01, avec une valeur moyenne de 1,75, ont été obtenues. La valeur moyenne de 1,75 indique que la MOD de l'ensemble des points de prélèvement est à priori d'origine mixte. Cependant, ce calcul n'est pas représentatif car l'ensemble des points de

prélèvement contient 3 différents types d'échantillons (eau souterraine, eau de surface et effluent de STEU). Des valeurs moyennes ont donc été calculées pour ces 3 types d'échantillons et une valeur moyenne de 1,75, 1,74 et 1,85 a été obtenue respectivement pour les échantillons d'eau souterraine, d'eau de surface et pour les effluents de STEU. Ce calcul plus représentatif confirme que la MOD issue des échantillons d'eau souterraine et d'eau de surface est d'origine mixte. Toutefois, il semblerait que la MOD de ces 2 types d'échantillons a une prédominance d'activité biologique puisque les valeurs moyennes sont proches de 1,8. Quant aux échantillons de STEU, la valeur moyenne calculée est légèrement supérieure à 1,8, confirmant que la MOD des effluents en sortie de STEU provient en grande partie d'une dégradation microbienne. En effet, les 4 stations d'épuration le long de la Selle Rivière utilisent une filière de traitement biologique à boue activée faisant appel à des microorganismes (bactéries) pour dégrader la matière organique des eaux usées. Wickland et al. (2007) ont montré, grâce à une étude en laboratoire, que la dégradation microbienne de la MOD entraîne une augmentation des indices de fluorescence.

Dans un second temps, les variations saisonnières selon les différentes campagnes de mesures ont été examinées uniquement pour les échantillons d'eau de surface. Des valeurs moyennes de 1,58, 1,74, 1,77 et 1,72 ont été obtenues respectivement pour les campagnes de février 2016, avril 2016, octobre 2016 et mars 2017. Bien que la MOD soit d'origine mixte pour l'ensemble des campagnes de mesures, la valeur moyenne obtenue pour la campagne de février 2016 se rapproche d'une MO d'origine terrestre puisque la valeur d'IF est sensiblement plus faible que celles des autres campagnes et se rapproche plus de 1,2. En effet, selon les données pluviométriques de la station météorologique de Cambrai-Epinoy (62), le mois de février a été le mois le plus pluvieux par rapport aux trois autres campagnes de mesures. Le lessivage des sols contribue aux apports de matière organique d'origine terrestre. De plus, il est très probable que la valeur moyenne de l'indice de fluorescence soit faible due à une faible activité biologique en période hivernale. La reprise de l'activité biologique au printemps et en été pourrait expliquer l'augmentation des indices de fluorescence pour les 3 autres campagnes de mesures.

Enfin, l'étude de l'évolution des indices de fluorescence le long de la Selle Rivière n'a pas été concluante. Effectivement, la Figure 46 montre que l'indice de fluorescence des échantillons d'eau de surface des 4 campagnes de mesures ne présente pas de tendance particulière d'amont en aval de la rivière. La Figure 46 illustre néanmoins la différence notable entre l'indice de fluorescence des échantillons d'eau de surface et celle des effluents en sortie de STEU.

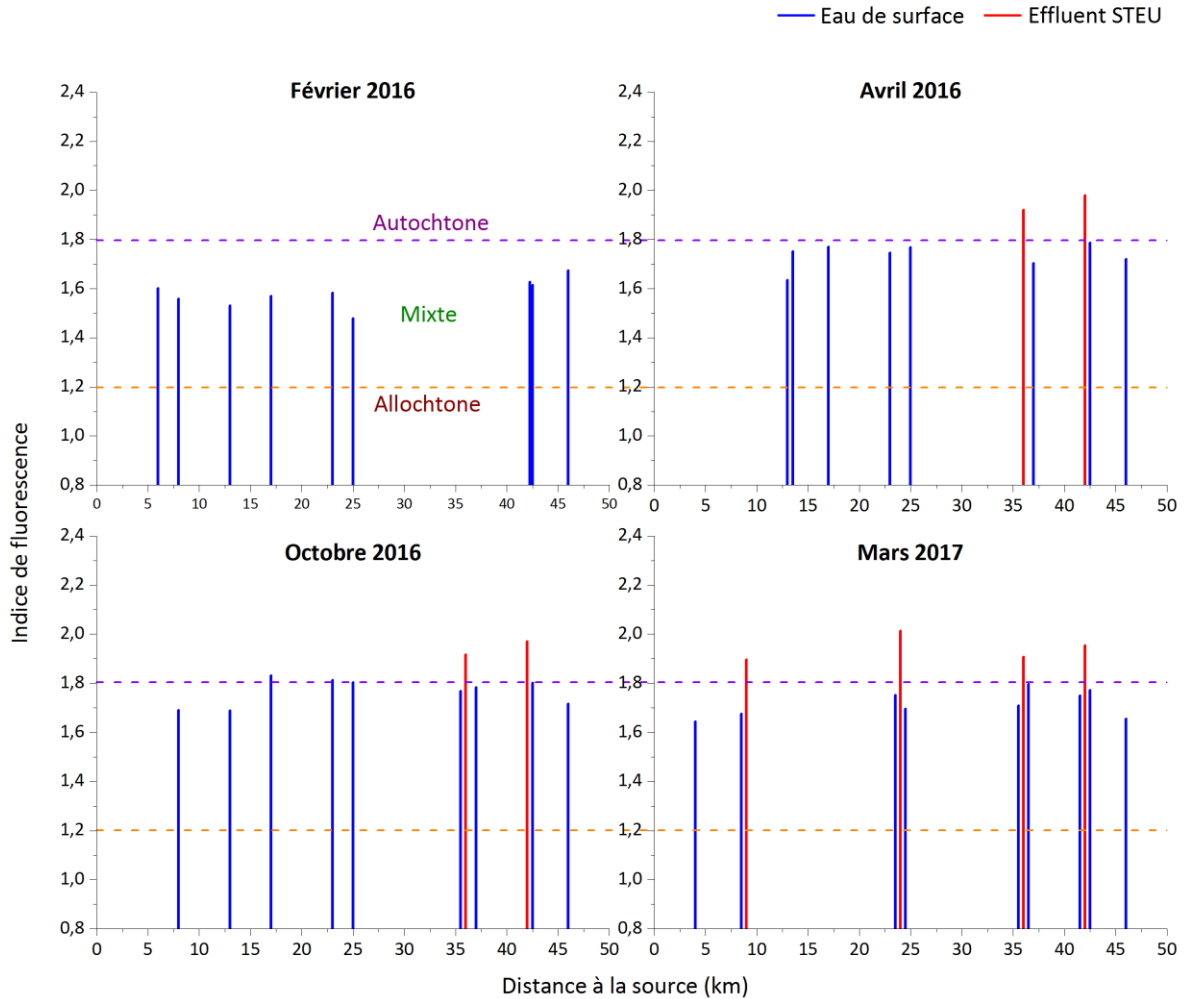


Figure 46 : Evolution des indices de fluorescence dans les échantillons d'eau de surface (bleu) et les effluents en sortie de STEU (rouge), de l'amont (0 km) vers l'aval (46 km) de la Selle Rivière, pour les quatre campagnes de mesures.

La détermination des indices de fluorescence apporte une indication sur l'origine autochtone ou allochtone de la matière organique dissoute. Ce calcul montre que la MOD des effluents en sortie de STEU a une origine différente de celle des eaux de surface et souterraine. Par contre, il ne permet pas de déterminer de manière fine la nature de la MOD de ces 3 types d'échantillons. Pour aller plus loin dans l'interprétation des spectres de fluorescence enregistrés, une décomposition spectrale par l'analyse PARAFAC a été réalisée sur l'ensemble des 56 échantillons.

### V.3.2 Analyse PARAFAC

Avant de procéder à l'analyse PARAFAC, il a semblé nécessaire de vérifier si la nature de la MOD présente dans les échantillons d'eau de surface, d'eau souterraine et des effluents en sortie de STEU était similaire. En effet, les spectres de fluorescence peuvent varier considérablement selon la provenance des échantillons et la nature des fluorophores présents (Zsolnay, 2003). Or, pour une

décomposition spectrale la plus adéquate et la plus robuste possible, le jeu de données utilisé pour l'analyse PARAFAC ne doit pas contenir d'échantillons ayant des fluorophores de nature trop différente (Stedmon et Bro, 2008).

Pour ce faire, un spectre d'émission de fluorescence à la longueur d'onde d'excitation de 275 nm ainsi qu'un spectre d'excitation de fluorescence à la longueur d'onde d'émission 475 nm ont été tracés pour un échantillon d'eau de surface, un effluent de STEU et un échantillon d'eau souterraine. Les longueurs d'onde d'excitation 275 nm et d'émission 475 nm ont été choisies car elles correspondaient à des maxima d'intensité dans les massifs de fluorescence des échantillons (Figure 47).

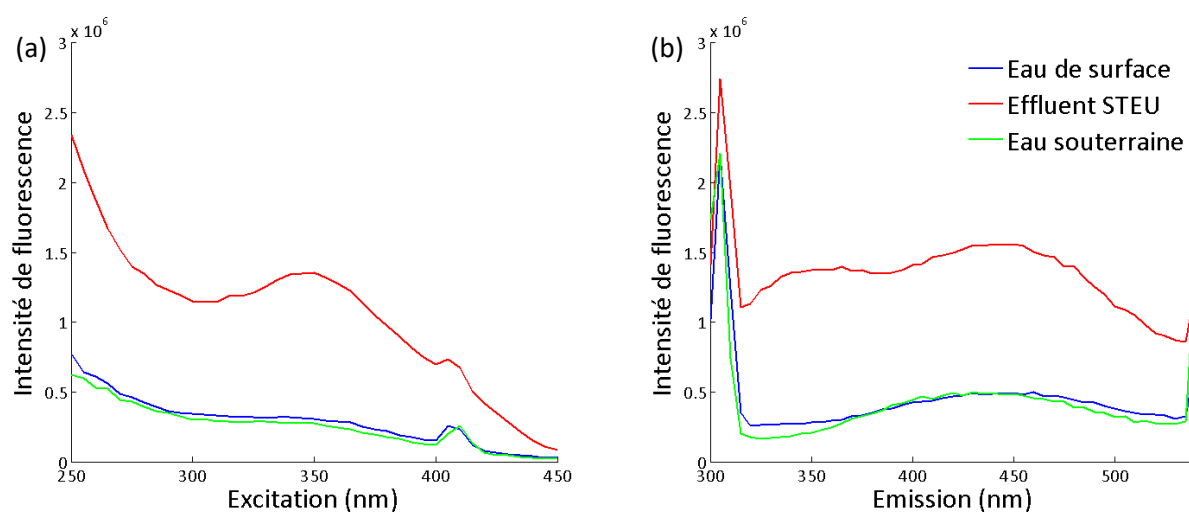


Figure 47 : a) Spectre d'excitation de fluorescence ( $\lambda_{em} = 475$  nm) et ; b) Spectre d'émission de fluorescence ( $\lambda_{ex} = 275$  nm) d'un échantillon de la Selle Rivière (bleu), d'un effluent en sortie de STEU (rouge) et d'un échantillon d'eau souterraine (vert).

La Figure 47 ne montre pas de variation significative des longueurs d'onde d'absorption et d'émission pour les 3 différents types d'échantillons. La variation de l'intensité de fluorescence est toutefois très différente pour les effluents en sortie de STEU. En effet, la quantité de matière organique fluorescente est beaucoup plus importante en sortie de STEU ; ce résultat est confirmé par une analyse du carbone organique dissous (COD) dont la concentration observée est très supérieure aux deux autres échantillons. Pour cette raison dans la suite de l'analyse de fluorescence, l'intensité des MEEF a été normalisée à  $1 \text{ mg L}^{-1}$  pour l'ensemble des échantillons. Une fois corrigées, les signatures spectrales des trois échantillons sont sensiblement similaires et la création d'un modèle PARAFAC unique pour les trois différents types d'échantillons est parfaitement justifiée.

### V.3.2.1 Validation du modèle PARAFAC

Les différentes étapes de la construction du modèle PARAFAC ont été décrites dans le Chapitre II section II.7.3.3. Après une analyse exploratoire des données et après plusieurs optimisations (création de plusieurs modèles avec différents nombres de composantes, suppression et réinjection des outliers,...), 48 MEEF parmi les 56 MEEF de départ ont été modélisées. La validation du modèle est l'étape la plus importante de l'analyse PARAFAC. Le but essentiel de cette étape est d'identifier combien de composantes sont présentes et détectables dans les MEEF données et de prouver la validité de ces composantes (Stedmon et Bro, 2008). Un modèle à 4 composantes a été validé pour le jeu de données contenant les 48 MEEF. En effet, un core consistency de 65 et une variance expliquée de 99,8 % ont été obtenus. Le pourcentage de la variance expliquée, c'est-à-dire, la portion de variabilité du jeu de données expliquée par le modèle, est une première indication sur la pertinence du choix du nombre de composantes. Plus la valeur est proche de 100 %, meilleur est le modèle.

Le split-half analysis a permis de valider définitivement le modèle à 4 composantes. Pour cela, les 48 MEEF du jeu de données ont été mélangées de façon aléatoire, puis l'ensemble des données a été divisé en deux moitiés de taille égale. Un modèle PARAFAC à 4 composantes a été créé indépendamment pour les deux moitiés. Quand le nombre correct de composantes est choisi, les loadings des deux modèles sont identiques en raison du caractère unique de l'analyse PARAFAC (Stedmon et al., 2003). La Figure 48 montre que l'allure des spectres d'émission des 4 composantes des 2 sous-groupes sont sensiblement identiques. Afin de confirmer si les spectres modélisés des 4 composantes des 2 sous-groupes sont similaires à la fois en émission et en excitation, un pourcentage de similarité (équivalent à un calcul de coefficient de corrélation) a été déterminé pour chaque composante.

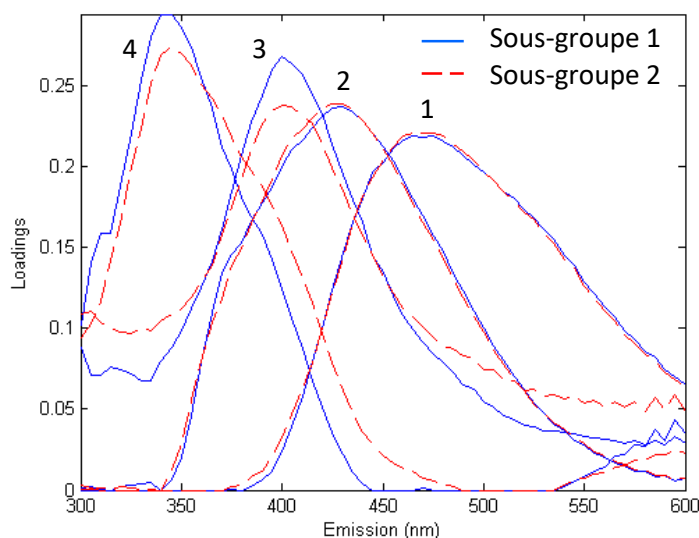


Figure 48: Allure des spectres d'émission des 4 composantes modélisées du sous-groupe 1 et 2 après le split-half analysis.

Le Tableau 29 présente les pourcentages de similarité obtenus. En moyenne, le pourcentage de similarité est égal à 99,2 % et 98,4 % en émission et en excitation respectivement. Ce pourcentage élevé confirme la robustesse et la justesse du modèle à 4 composantes.

Tableau 29 : Pourcentages de similarité en émission et en excitation pour chaque composante entre les 2 sous-groupes utilisés pour le split-half analysis.

Composante	% similarité en émission	% similarité en excitation
1	97,5	98,3
2	99,5	99,8
3	99,9	95,7
4	99,9	99,7
<b>Moyenne</b>	<b>99,2</b>	<b>98,4</b>

### V.3.2.2 Composantes PARAFAC présentes dans les MEEF

La Figure 49 illustre les massifs de fluorescence des 4 composantes (C1, C2, C3 et C4) modélisées par PARAFAC et la Figure 50 représente leurs spectres d'excitation et d'émission recomposés à partir de la modélisation PARAFAC.

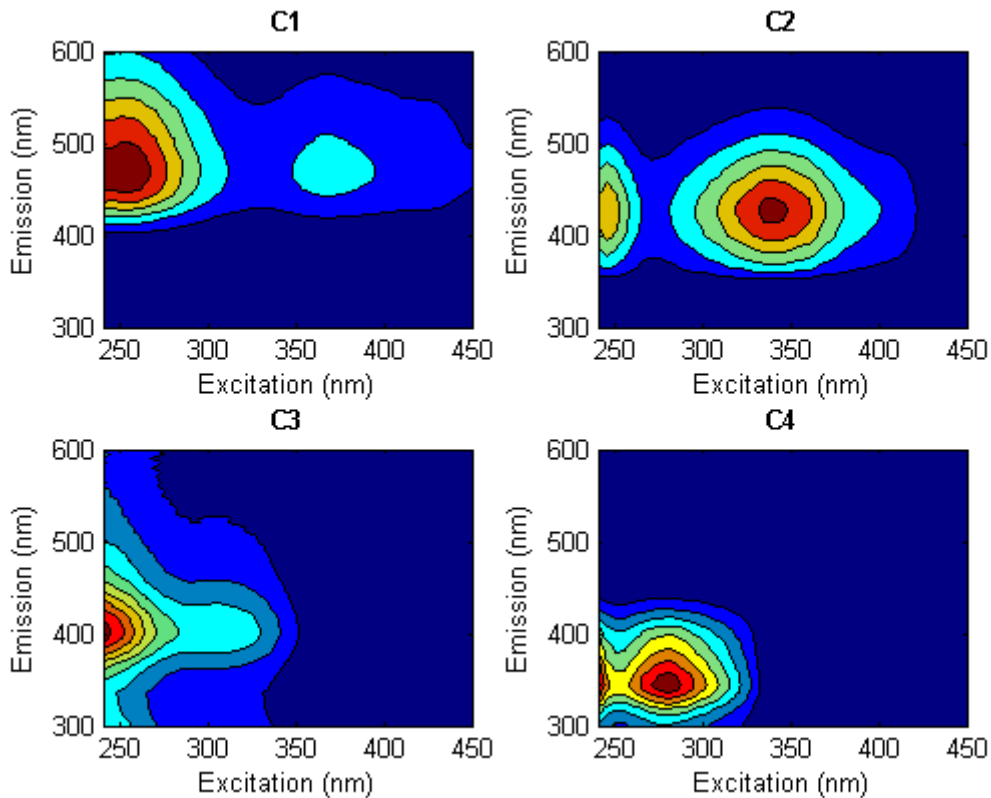


Figure 49 : MEEF des 4 composantes (C1, C2, C3 et C4) du modèle obtenu avec PARAFAC.



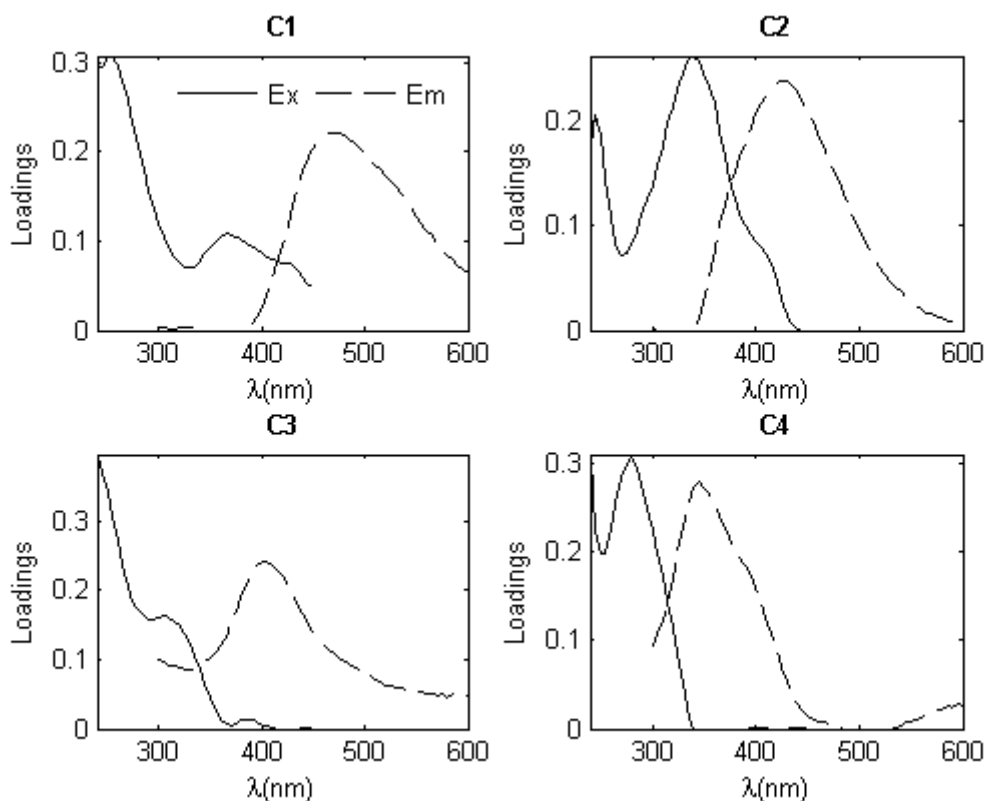


Figure 50 : Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence des 4 composantes (C1, C2, C3 et C4) du modèle PARAFAC.

L'analyse des propriétés spectrales de chaque composante figure parmi les différentes étapes de la validation du modèle PARAFAC (voir Chapitre II section II.7.3.3.3). Dans notre cas, tous les critères sont respectés pour chacune des composantes. La Figure 50 montre qu'il y a bien un recouvrement minimal des spectres d'excitation et d'émission. De plus, les spectres d'excitation ont plusieurs maxima (correspondant aux différentes absorptions possibles) tandis que le spectre d'émission de chaque composante n'a qu'un seul maximum.

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission des maxima des 4 composantes présentes dans les eaux de surface de la Selle Rivière, dans les eaux souterraines et dans les effluents en sortie de STEU ont été comparées à la littérature (voir Tableau 30), mais également à la base de données en ligne OpenFluor (<https://openfluor.lablicate.com/>; Murphy et al., 2014). Cette dernière indique le nombre de références recensé pour chaque composante et les références sont catégorisées par rapport à la corrélation [élevée (> 0,95), moyenne (>0,90) ou faible (0,80 - 0,90)] entre nos composantes et celles de la base de données.

Les couples des longueurs d'onde d'excitation et d'émission des maxima d'intensité de fluorescence observés pour la composante C1 et C2 présentent des similitudes aux composés de type Humic-like C+ et C respectivement (Coble et al., 2014). Ces deux composantes ont été identifiées dans de

nombreuses études (Coble, 1996; Coble et al., 1998, 1990; Gonnelli et al., 2016; Margolin et al., 2018; Murphy et al., 2008; Parlanti et al., 2000; Retelletti Brogi et al., 2015; Stedmon et al., 2003; Stedmon et Markager, 2005a, 2005b) et correspondent aux substances humiques d'origine allochtone/terrestre. La composante C3 a été attribuée aux substances humiques d'origine autochtone microbienne (Coble et al., 1998; Lambert et al., 2016; Margolin et al., 2018; Murphy et al., 2008; Parlanti et al., 2000; Shutova et al., 2014; Stedmon et Markager, 2005a) et enfin la composante C4 correspond aux composés de type protéinique (Coble et al., 1998, 1990; Margolin et al., 2018; Murphy et al., 2008; Parlanti et al., 2000; Stedmon et Markager, 2005b). Il est à noter que les différences dans la position des maxima d'excitation et d'émission entre les résultats de cette étude et ceux reportés dans la littérature sont probablement dues aux différentes approches appliquées pour l'identification des pics de fluorescence, mais aussi aux origines de la MOD sensiblement différentes.

Tableau 30 : Comparaison des longueurs d'onde d'excitation et d'émission des maxima d'intensité de fluorescence des 4 composantes PARAFAC avec celles de la littérature et de la base de données OpenFluor.

Composante PARAFAC	Couple $\lambda_{ex}(nm)/\lambda_{em}(nm)$ (composante)	Fluorophore (Coble et al., 2014)	Couple $\lambda_{ex}(nm)/\lambda_{em}(nm)$ (Coble et al., 2014)	Nombre de références OpenFluor	
				Corrélation élevée	Corrélation moyenne
C1	250/475	Humic-like C <sup>+</sup>	250/470–504	23	13
	370/475		385–420/470–504		
C2	245/425	Humic-like C	260/400–460	-	3
	340/425		320–365/420–470		
C3	240/400	Humic-like M	240/350–400	4	5
	310/400		290–310/370–420		
C4	280/345	Protein-like	230/340 275/340	9	7

#### V.4 Variabilité de la MOD fluorescente

Au vu des campagnes réalisées entre 2016 et 2018, il a semblé intéressant d'étudier la variabilité spatio-temporelle de la MOD au travers de la variation des concentrations spectrales des quatre composantes du modèle. Cependant, dans un premier temps, une comparaison des signatures spectrales des trois types d'échantillons analysés lors des diverses campagnes de mesures a été réalisée.

#### V.4.1 Comparaison des signatures spectrales des échantillons de natures différentes

La matrice de fluorescence de n'importe quel échantillon peut s'écrire comme une combinaison linéaire des quatre composantes C1, C2, C3 et C4. Les coefficients de ces composantes correspondent à des concentrations spectrales qui sont directement proportionnelles à l'intensité de fluorescence. Ainsi, il est possible de définir une signature spectrale d'un échantillon à partir d'un ensemble de concentrations spectrales. En supposant que tout le COD corresponde à la fraction dissoute de la matière organique, et en normalisant toutes les MEEF à 1 mg L<sup>-1</sup> de COD avant de procéder à la modélisation PARAFAC, la comparaison des échantillons peut être obtenue en examinant le profil de leurs concentrations spectrales. La Figure 51 illustre un exemple d'un massif de fluorescence avec l'emplacement des différentes composantes de fluorescence ainsi que des massifs de fluorescence d'un échantillon d'eau souterraine, d'eau de surface et d'un effluent en sortie de STEU. Afin de faciliter la comparaison, toutes les MEEF ont été ramenées à la même échelle en intensité de fluorescence. Il est à noter que les profils présentés dans cette figure sont valables pour l'ensemble des 3 types d'échantillons analysés (voir exemple pour les eaux souterraines dans Annexe III Figure 63).

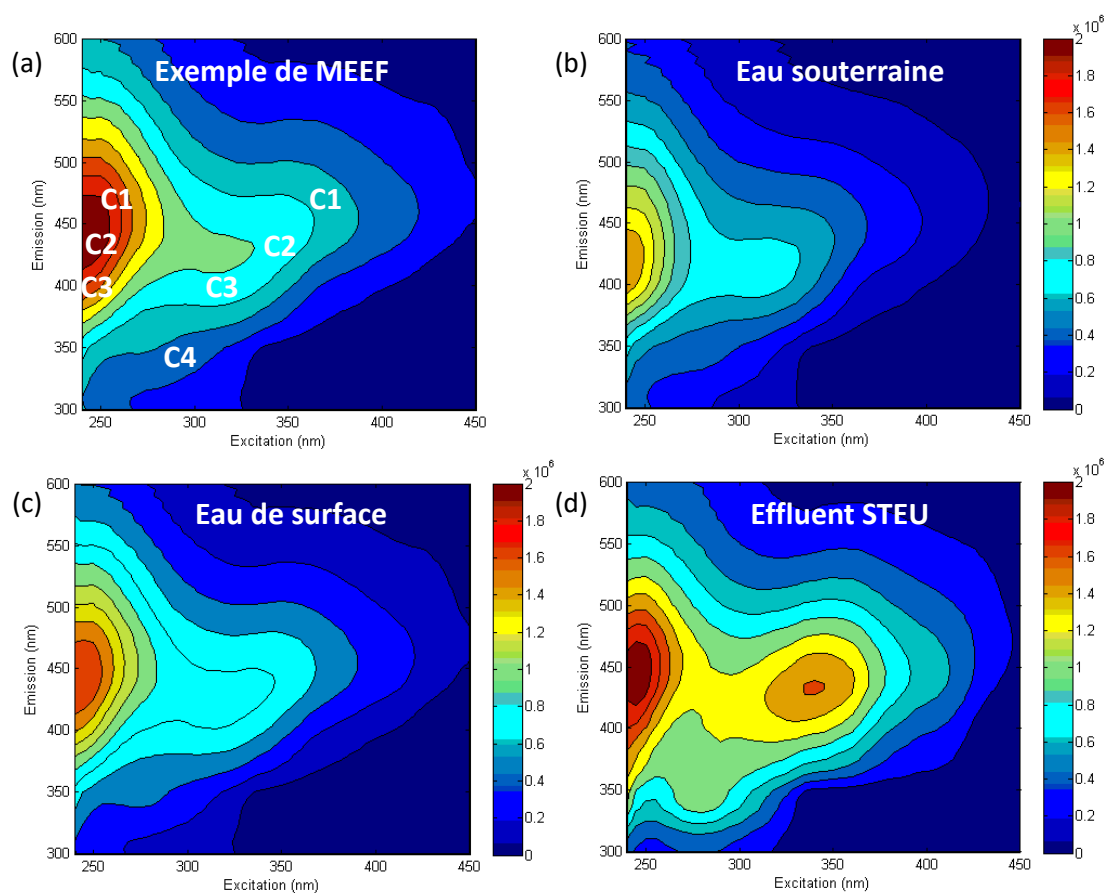


Figure 51 : Comparaison des matrices de fluorescence de différente nature ; a) exemple d'une matrice de fluorescence avec l'emplacement des différentes composantes de fluorescence ; matrice de fluorescence b) d'un échantillon d'eau souterraine ; c) d'un échantillon d'eau de surface et ; d) d'un effluent en sortie de STEU.

Les échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine présentent une signature très proche, avec une prédominance de la fluorescence de type humique. L'intensité de fluorescence de la composante M (C3) est toutefois plus marquée dans les eaux souterraines. La MEEF obtenue à partir de l'effluent en sortie de STEU présente des intensités de fluorescence des quatre composantes beaucoup plus importantes. Notamment, une très nette augmentation des intensités de fluorescence des composés de type protéinique (C4) et des Humic-like C (C2) est observée.

Avant de comprendre le profil des spectres de fluorescence des eaux usées traitées, il est important de considérer la composition des eaux usées en entrée de station d'épuration. Bien que la composition de ces dernières soient très complexes et variables, Ellis (2004) proposa une composition générale des eaux usées domestiques. Les composés prédominants seraient les protéines (50 %), carbohydrates (14 %), lipides et huiles (10 %). Des substances humiques, métaux, résidus médicamenteux et des produits phytosanitaires sont également retrouvés dans les eaux brutes (Coble et al., 2014). Les massifs de fluorescence des eaux usées brutes présenteraient donc une prédominance de la fluorescence des composés protéiniques par rapport à l'émission des composés humiques. Pour rappel, les STEU du bassin versant de la Selle Rivière utilisent un traitement biologique pour traiter les eaux usées. D'après l'article de revue de Carstea et al. (2016), la diminution de l'émission de fluorescence des composés protéiniques au cours du traitement biologique serait plus importante que pour les composés humiques constituant la fraction la moins biodégradable de la MOD.

D'une manière générale, les eaux usées traitées se caractérisent par des maximas d'intensités de fluorescence de la composante C2 et C4 (Carstea et al., 2016). Les effluents en sortie de STEU présentent donc des caractéristiques spectrales spécifiques qui peuvent aider au suivi de la contamination des eaux usées dans un système aquatique.

#### **V.4.2 Evolution spatio-temporelle de la composition de la MOD**

L'évolution des concentrations spectrales des quatre composantes obtenue à partir des MEEF normalisées (1 mg L<sup>-1</sup> de COD) est représentée sur la Figure 52. A quantité de COD constante, les effluents de STEU font apparaitre une quantité de MOD fluorescente beaucoup plus importante que celle observée dans les eaux de surface ou eaux souterraines. Par contre, à partir de ce graphe, il est difficile d'observer une évolution continue de la composition de la MOD de l'amont vers l'aval de la Selle Rivière. De la même manière, des variations saisonnières des concentrations spectrales ne sont pas, à première vue, évidentes sur l'ensemble des quatre campagnes de mesures.

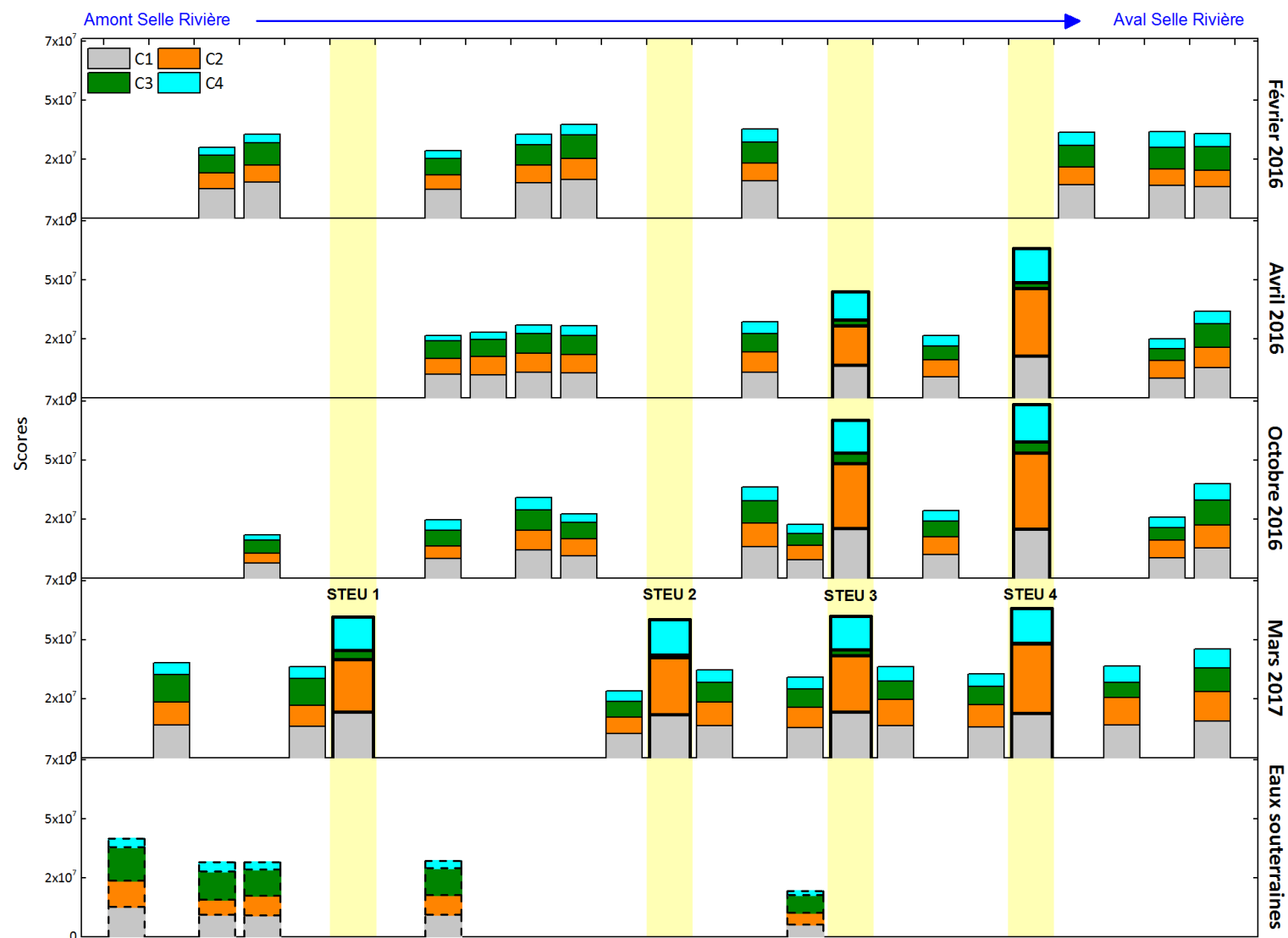


Figure 52 : Evolution des concentrations spectrales des composantes C1, C2, C3 et C4 (normalisées à 1 mg L<sup>-1</sup> de COD) d'amont en aval de la Selle Rivière, dans les effluents STEU et dans les eaux souterraines lors des diverses campagnes de mesures.

De manière à quantifier la différence de composition de la MOD fluorescente en fonction la nature de l'échantillon, les proportions des différentes concentrations spectrales ont été calculées et comparées. La proportion d'une concentration spectrale (P) d'une composante (C<sub>i</sub>) pour un échantillon a été calculée selon l'équation 19. Une valeur moyenne a ensuite été calculée selon la nature de l'échantillon afin d'obtenir un pourcentage global moyen de chaque composante dans les trois types d'échantillons. Cette valeur moyenne est représentative du type d'échantillon, car les proportions obtenues pour les différents échantillons varient de manière très modérée (écart type de 2%).

$$P (\%) = \frac{[C_i]}{\sum_{i=1}^4 [C_i]} \times 100 \quad \text{Équation 19}$$

Ce calcul de proportions a permis de caractériser la composition de la MOD selon sa nature et la Figure 53 montre les variations des proportions des 4 composantes dans les 3 types d'échantillons analysés.

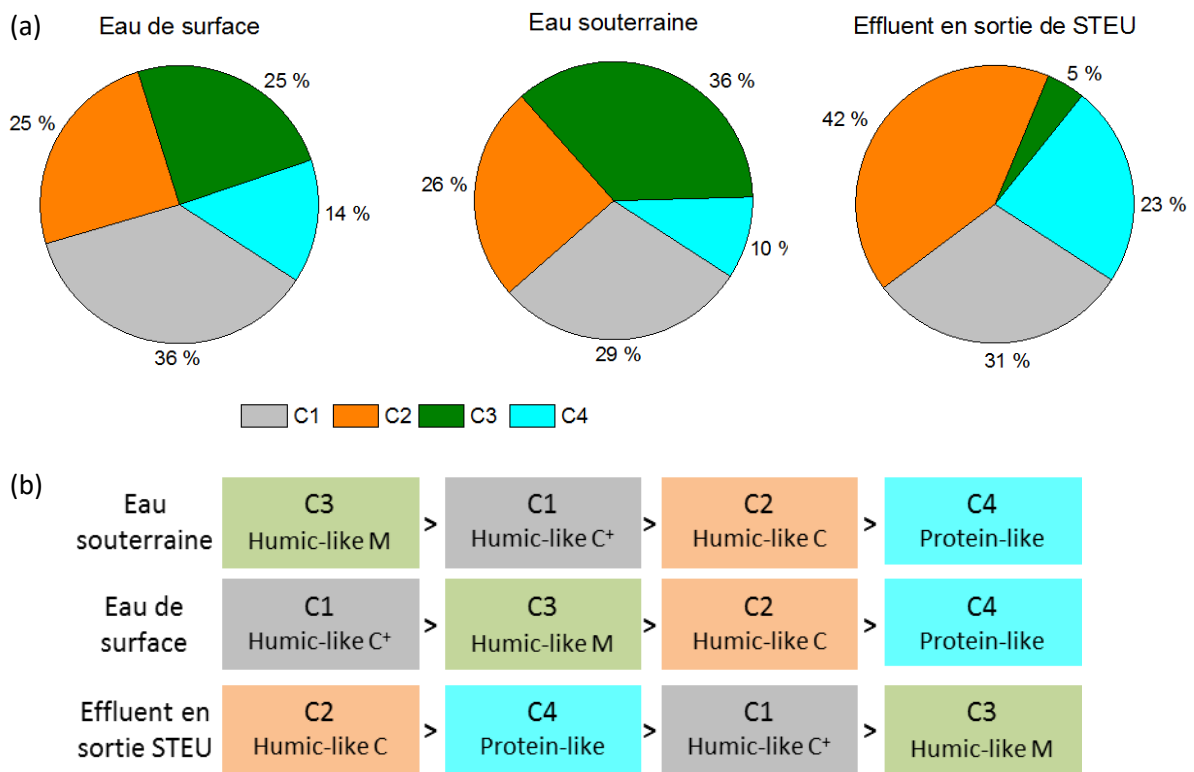


Figure 53 : (a) Proportions des composantes C1, C4, C3 et C4 et b) variation de la composition de la MOD sur l'ensemble des échantillons d'eau souterraine, d'eau de surface et des effluents en sortie de STEU.

L'ensemble des échantillons d'eau de surface présente une prédominance de la proportion en composante C1 qui est associée au Humic-like C+ (valeur moyenne de 36 %) alors que dans les eaux souterraines, c'est la composante C3 (associé au Humic-like M) qui présente la proportion la plus importante (valeur moyenne de 36 %). La proportion en composante C4 (associée au Protein-like) est de moindre importance dans ces deux types d'échantillons. Globalement, les proportions des 4 composantes dans les eaux de surface et dans les eaux souterraines sont relativement semblables, suggérant que la composition de la MOD dans la Selle Rivière est plus au moins proche à celle des eaux souterraines.

Quant aux effluents en sortie de STEU, une modification nette des proportions de chaque composante par rapport aux eaux de surface et souterraine est observée. Les proportions de la composante C2 (42 %) et C4 (23 %) sont nettement plus importantes, confirmant que les effluents en sortie de STEU peuvent être caractérisés par ces deux composantes. Enfin, les effluents en sortie de STEU se caractérisent par des proportions infimes (5 %) de la composante C3. La Figure 53b illustre la différence très nette de signature spectrale entre les effluents de STEU et les eaux de surface ou souterraine. Par rapport aux eaux de surface, les eaux souterraines se distinguent par une légère augmentation de la composante C3, par contre les effluents de STEU voient leur composition totalement modifiée.

Etant donné que la composition de la MOD des effluents en sortie de STEU est différente des autres échantillons, il a été intéressant d'étudier l'impact des apports des 4 stations d'épuration sur la composition de la MOD des eaux de surface le long de la Selle Rivière. Pour ce faire, les proportions des composantes spectrales dans les eaux de surface lors de la campagne de mars 2017, où l'ensemble des STEU a été échantillonné, ont été tracées en fonction de la distance kilométrique (Figure 54). La Figure 55 illustre l'apport des STEU en termes de variations des intensités de fluorescence dans les MEEF.

La Figure 54 montre que les proportions de la composante C1 ne varient pas significativement d'amont en aval de la Selle Rivière, contrairement à celle de la composante C2 qui augmente systématiquement en aval de chaque station d'épuration. Le même profil est observé pour la composante C4. Quant à la composante C3, une tendance à la diminution de ses proportions est observée d'amont en aval de la rivière.

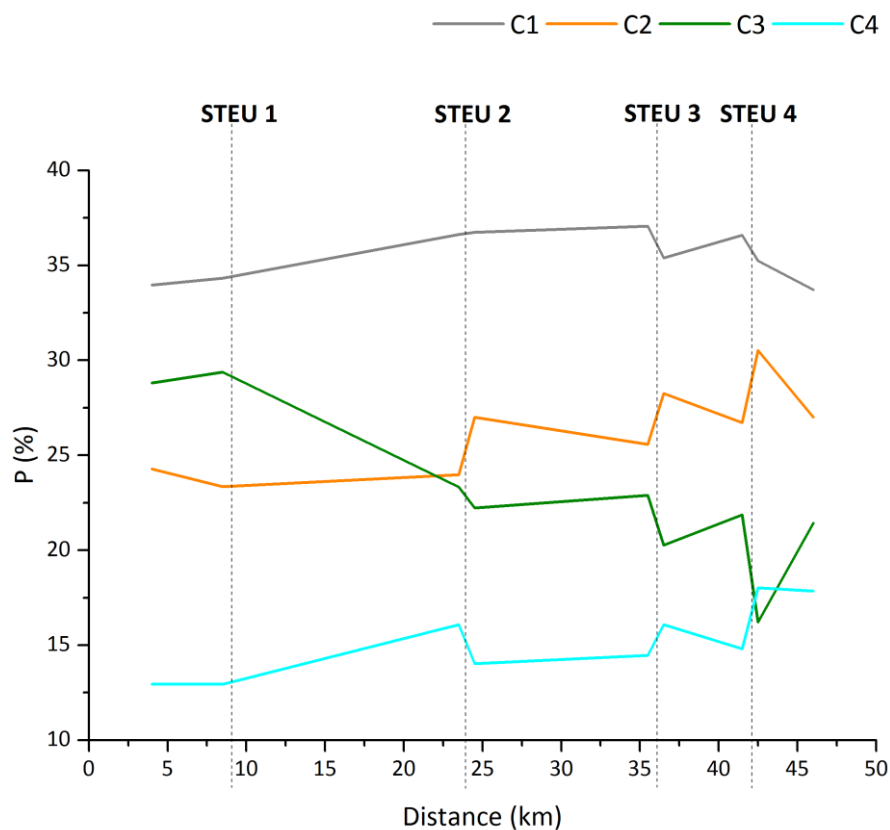


Figure 54 : Evolution de la proportion des composantes PARAFAC le long de la Selle Rivière lors de la campagne de mars 2017, avec l'emplacement de la position des 4 STEU le long de la rivière.

C1 est associée à une matière organique d'origine terrestre. Etant donné que le mois de mars 2017 n'a pas été très pluvieux, les fluorophores correspondants à cette composante n'auraient pas été ramenés par le lessivage des sols par temps de pluie, ce qui pourrait expliquer la valeur assez constante observée. L'augmentation de la contribution des composantes C2 (Humic like C) et C4 (Protein-like) est clairement attribuée à l'apport anthropique par les STEU. La composante C2 est associée aux composés humiques de type Humic-like C et pourrait représenter la fraction la moins biodégradable de la MOD par les STEU, ce qui explique le fait qu'elle présente une contribution plus importante en aval qu'en amont des stations. Enfin, la Selle Rivière étant principalement alimentée par la nappe, la composante C3 mesurée dans l'eau de surface pourrait correspondre à des substances humiques apportées par celle-ci. Il est très probable que la diminution de la proportion de la composante C3 (Humic-like M) le long de la rivière soit due à l'augmentation des proportions des composantes C2 et C4.



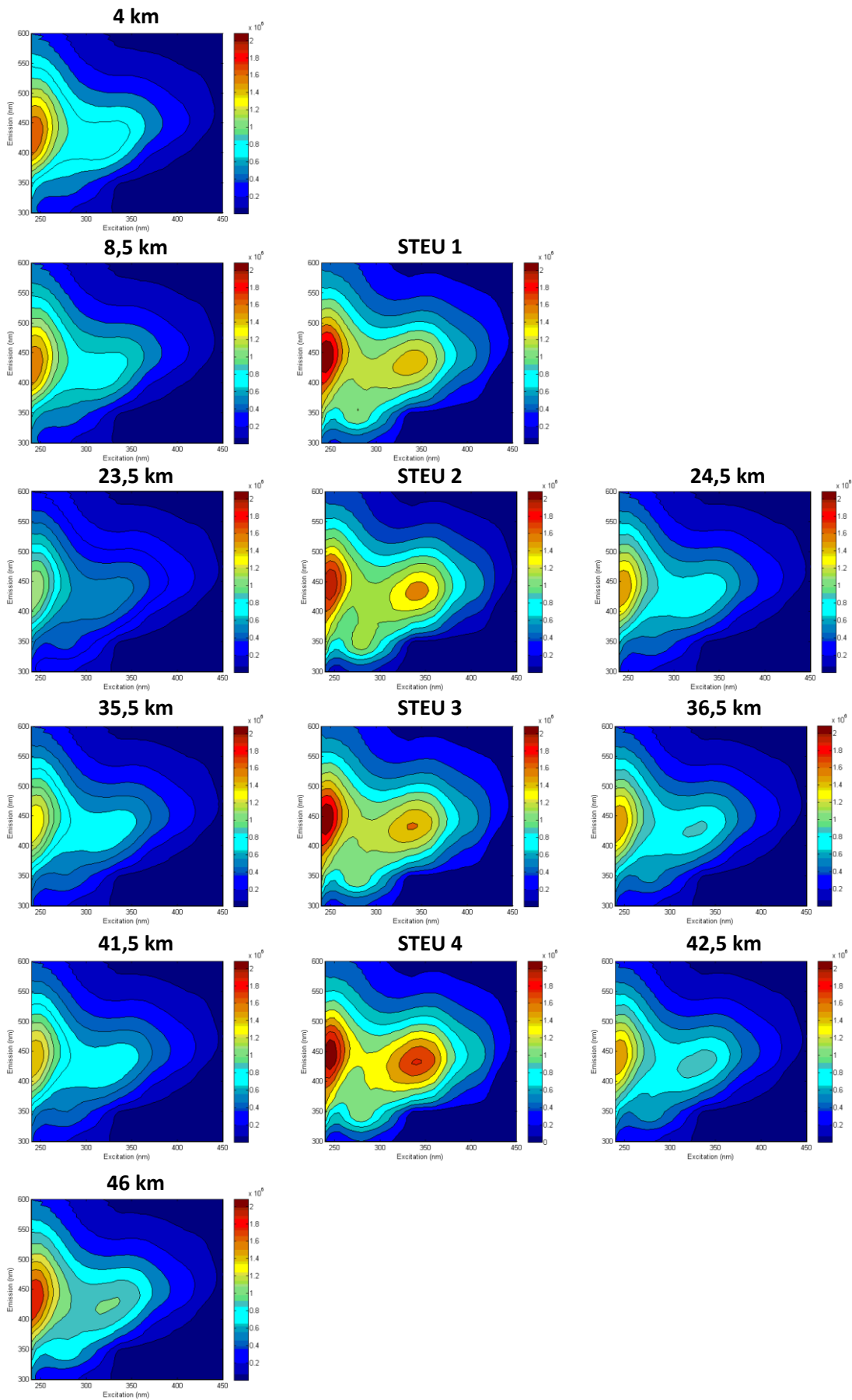


Figure 55 : Illustration des apports des stations d'épuration lors de la campagne de mars 2017.

L'augmentation des proportions de la composante C4 d'amont en aval des STEU indique également l'apport d'eaux usées dans la rivière. En effet, l'augmentation de l'intensité de fluorescence des composés protéiniques dans une eau de surface a été suggérée comme indicateur de la présence de coliformes fécaux (Sorensen et al., 2016, 2015) provenant d'une pollution par les eaux usées (Pfeiffer et al., 2008). A environ 5m en aval des STEU, la composition de la MOD des eaux de surface est donc altérée. Cette modification est encore plus marquée en aval des STEU 3 et 4 (voir également la Figure 55). Cependant, l'apport des composés humiques et protéiniques par les STEU est très vite dilué ; en effet, une très nette atténuation des effets des stations est mesurée aux points de prélèvement suivant le point aval.

Il faut noter qu'une légère modification de la composition de la MOD est observée au niveau du dernier point de prélèvement (46 km). La proportion du composé C4 augmente de 5 % par rapport à celle du point de prélèvement précédent en amont de la rivière (42,5 km), indiquant une pollution anthropique supplémentaire aux apports des STEU. Il est très probable que l'affluent en amont de ce point de prélèvement (voir le Chapitre III) ait un impact significatif en aval de la Selle Rivière.

#### **V.4.3 Evolution spatio-temporelle de la quantité de MOD**

Dans la section précédente, la composition de la matière organique fluorescente ainsi que l'impact des STEU ont été discutés. Dans cette section, nous nous sommes intéressés à l'évolution de la quantité de matière organique fluorescente dans la Selle Rivière, dans l'eau souterraine et dans les effluents en sortie de STEU. Pour rappel, pour la modélisation PARAFAC, les intensités de fluorescence des MEEF ont été normalisées ( $1 \text{ mg L}^{-1}$  de COD). Afin de suivre l'évolution de la quantité de MOD fluorescente, les concentrations spectrales ont, dans cette partie, été multipliées par la teneur en COD contenue dans les échantillons.

La Figure 56 montre clairement que la quantité de MOD contenue dans les effluents en sortie de STEU est systématiquement plus importante que dans l'eau de surface (facteur 11 en moyenne) et souterraine (facteur 25 en moyenne). La quantité de MOD dans les eaux de surface est donc environ 2 fois plus importante que dans les eaux souterraines par temps sec. Tout comme dans la section précédente, l'impact de l'apport significatif de MOD par les stations d'épuration a été étudié. Des observations similaires à l'impact des STEU sur la composition de la MOD ont été trouvées ; la quantité de MOD apportée par les STEU modifie uniquement la quantité de MOD retrouvée dans l'eau de surface à 5 m en aval des STEU. Cet apport en MOD est rapidement dilué si on néglige les éventuelles dégradations.

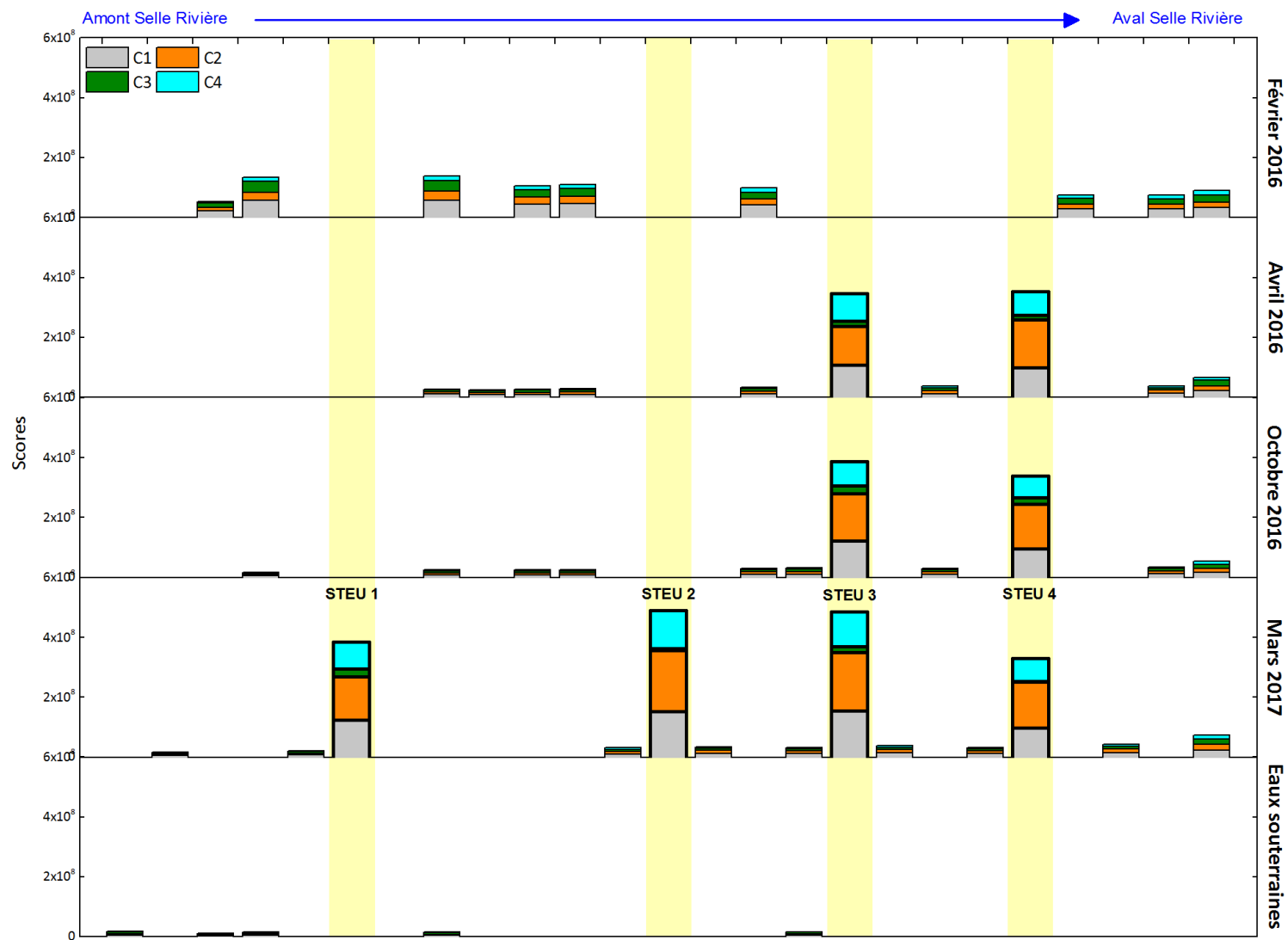


Figure 56 : Evolution des concentrations spectrales des composantes PARAFAC non normalisées d'amont en aval de la Selle Rivière, dans les effluents STEU et dans les eaux souterraines lors des diverses campagnes de mesures.

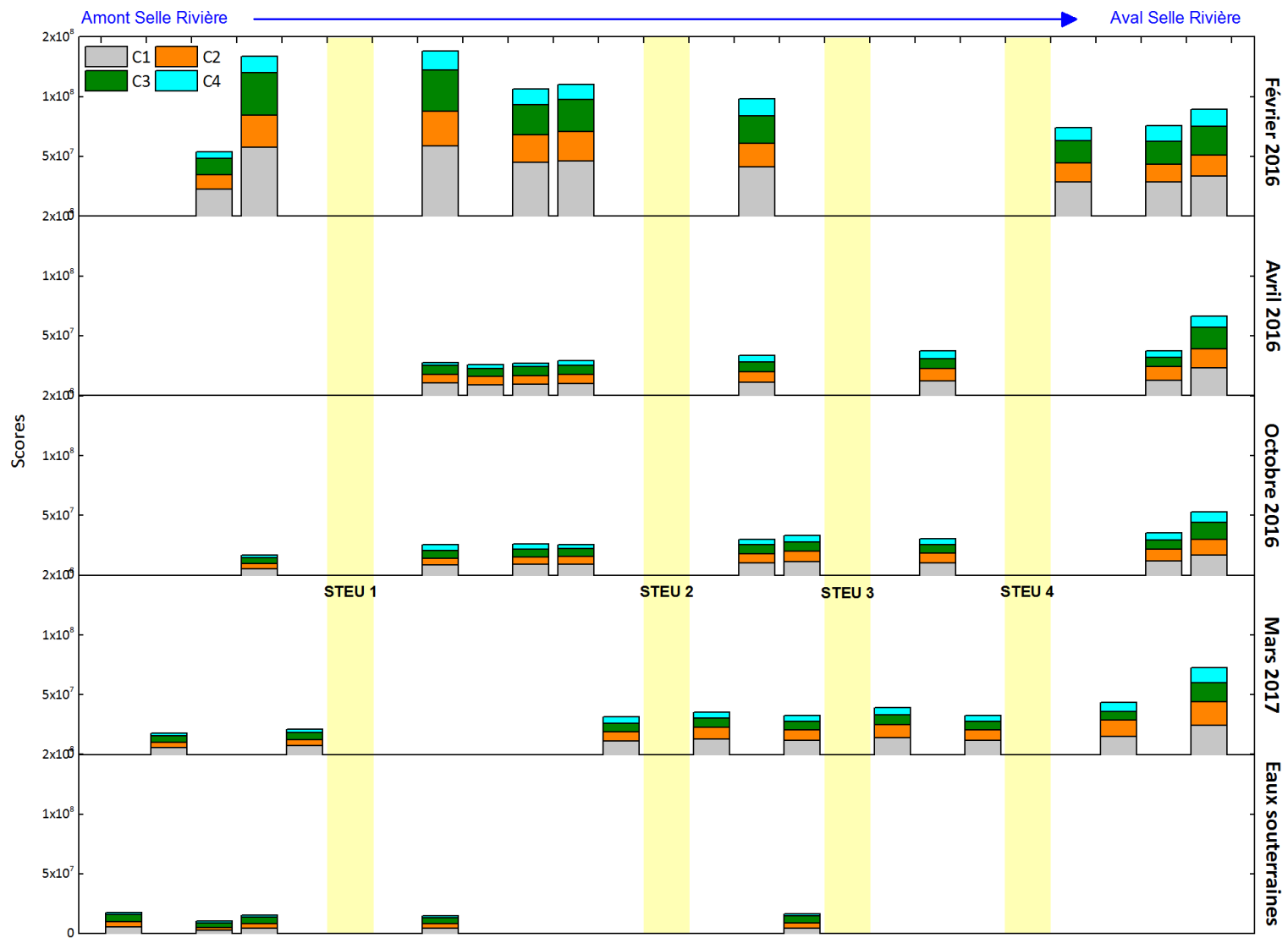


Figure 57 : Evolution des concentrations spectrales des composantes PARAFAC non normalisées d'amont en aval de la Selle Rivière et dans les eaux souterraines lors des diverses campagnes de mesures.

Afin de mieux voir les variations au sein des eaux de surface et souterraines, la Figure 56 a été reproduite sans les stations d'épuration. La Figure 57 a permis de mettre en avant l'évolution de la quantité de MOD lors des différentes campagnes, mais aussi d'amont en aval de la Selle Rivière. En effet, des variations de la quantité de MOD très contrastées sont observées lors de la campagne de février 2016. Le calcul des indices de fluorescence (voir la section V.3.1) montrait que pendant cette campagne de mesure, une valeur plus faible que pour les autres campagnes. La diminution de l'indice de fluorescence avait alors été attribuée à un apport de MOD allochtone par lessivage de sol par temps de pluie. Cette hypothèse semble se confirmer par les quantités plus importantes de MOD lors de la campagne de février 2016. Les quantités d'acide humique caractérisé par la composante C1 lors de cette campagne sont plus importantes par rapport à celles des autres campagnes (Figure 57). Par conséquent, il a été admis que le lessivage des sols par temps de pluie augmentait les proportions de la composante C1 de manière importante. Les concentrations des autres composantes sont beaucoup moins affectées par un événement pluvieux.

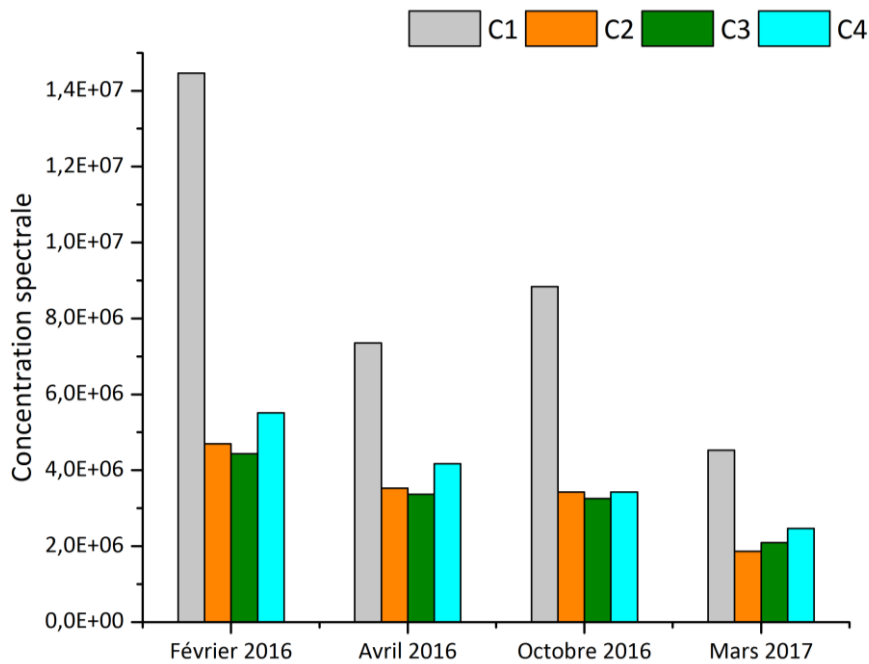


Figure 58 : Variation des concentrations spectrales moyennes des composantes C1, C2, C3 et C4 dans les eaux de surface lors des diverses campagnes de mesures.

L'évolution de la quantité de MOD de l'amont vers l'aval de la Selle Rivière a également été mise en évidence, notamment lors des périodes de temps sec (campagnes avril 2016, octobre 2016 et mars 2017 ; Figure 58). Ces trois campagnes présentent des profils similaires avec une légère augmentation de l'amont vers l'aval et avec une augmentation de la quantité de MOD au niveau du dernier point de prélèvement sur la rivière (46 km) nettement plus marquée. Comme évoqué

précédemment, l'affluent en amont de ce point de prélèvement modifierait non seulement la composition mais également la quantité de MOD en aval de la Selle Rivière.

## V.5 La MOD, traceur des apports

Les résultats précédents ont montré que la composition de la MOD est fortement dépendante de son origine. En partant de cette observation, nous nous sommes interrogés sur l'utilisation de la MOD comme traceur d'apport anthropique et/ou d'apport par les eaux souterraines dans la Selle Rivière. Afin d'appuyer cette hypothèse, des analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées (voir le Chapitre II section II.7.2 pour une description du principe de l'ACP). Dans un premier temps, un modèle ACP dont le jeu de données était composé des valeurs des concentrations spectrales des 4 composantes PARAFAC de l'ensemble de nos échantillons, a été réalisé de manière à visualiser l'ensemble de nos résultats dans un espace de dimension réduite. Un modèle ACP regroupant les composantes PARAFAC ainsi que les concentrations en nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et en gadolinium (Gd), a ensuite été réalisé. Ces deux paramètres ( $\text{NO}_3^-$  et Gd) ont été choisis délibérément pour distinguer un apport anthropique d'un apport par la nappe. En effet, dans le Chapitre III, nous avons vu que les concentrations en Gd dans les effluents en sortie de STEU étaient nettement supérieures à celles des eaux de surface. A contrario, dans le Chapitre IV, nous avons vu que les nitrates provenaient essentiellement de la nappe.

Il est à noter que les matrices de données de chaque modèle ACP ont toutes la même structure ; les lignes correspondent aux échantillons d'amont en aval de la rivière lors des diverses campagnes de mesures et les colonnes correspondent aux paramètres suivis. Tous les résultats présentés expliquent au moins 95 % de la variabilité de l'ensemble des jeux de données. Par conséquent, seulement deux axes principaux (PC) ou trois dans certains cas, ont été discutés.

### V.5.1 ACP des composantes PARAFAC

Le premier modèle a été construit en considérant l'ensemble des données issues de PARAFAC. La variabilité des données de ce premier modèle est expliquée par deux axes principaux : PC 1 (78 %) et PC 2 (18 %). La Figure 59 montre les résultats obtenus. Le diagramme des scores (Figure 59a) qui permet de visualiser la dispersion des points sur PC 1 et PC 2, a mis en évidence des groupements de points selon le type d'échantillon (eau de surface, eau souterraine et effluent en sortie de STEU). Ce diagramme confirme que les MOD de ces trois types d'échantillons ont bien des signatures spectrales différentes.

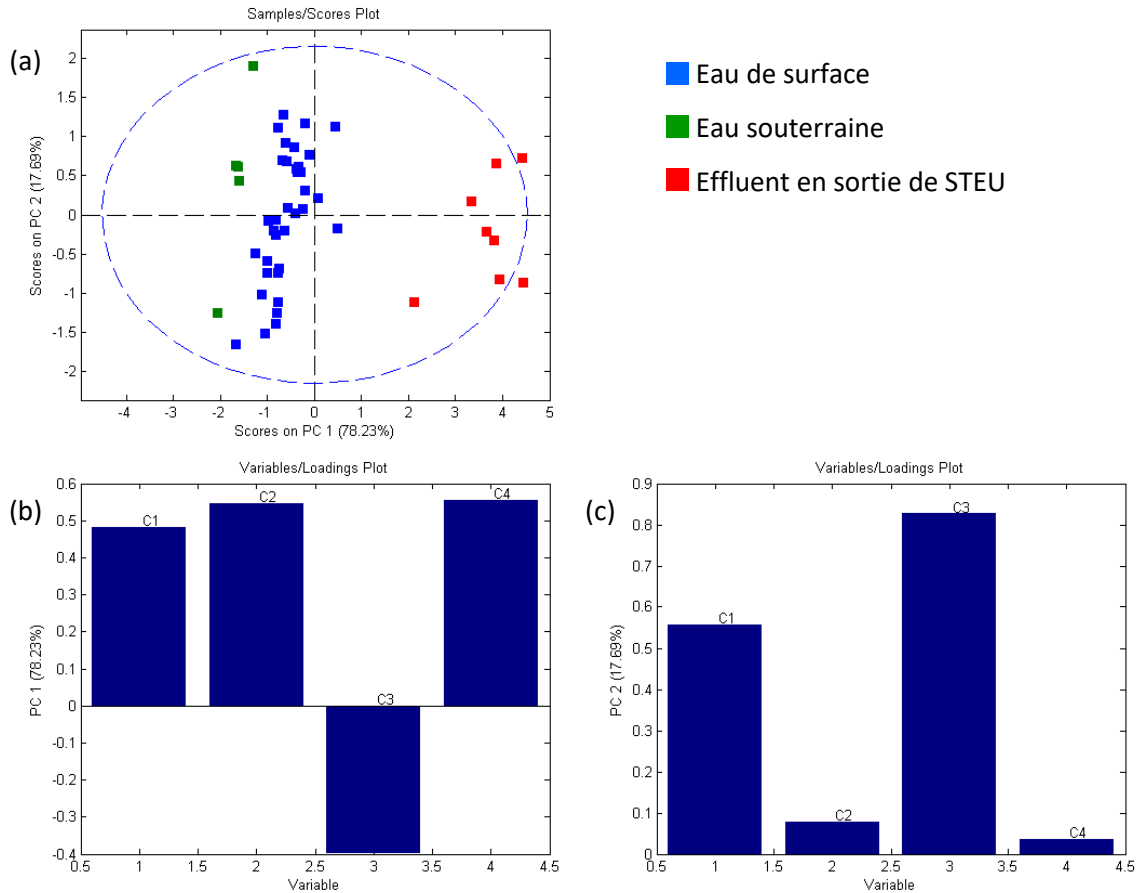


Figure 59 : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales normalisées (1 mg L<sup>-1</sup> COD) des quatre composantes PARAFAC de l'ensemble des échantillons : a) diagramme des scores ; b) diagramme des loadings sur l'axe PC 1 et c) diagramme des loadings sur l'axe PC 2.

Le diagramme des loadings montre qu'en PC 1 (Figure 59b), les composantes PARAFAC C1 (Humic-like C+), C2 (Humic-like C) et C4 (Protein-like) sont anti-corrélées à la composante C3 (Humic-like M). En PC 2 (Figure 59c), le poids des composantes C1 et C3 est nettement plus important que C2 et C4. La représentation graphique des résultats des corrélations entre les composantes C1, C2, C3 et C4 nous ont permis d'établir distinctivement une signature anthropique et signature nappe. En effet, dans les sections précédentes de ce chapitre, nous avons vu que les proportions des composantes C2 et C4 dans les effluents en sortie de STEU sont nettement supérieures à celles de la composante C3. Dans les eaux souterraines, la proportion majoritairement retrouvée était celle de la composante C3. Par conséquent, dans le cas de la Selle Rivière, un apport anthropique de MOD est caractérisé par une anti-corrélation des composantes C2 et C4 avec la composante C3. Quant aux apports par la nappe, ils sont caractérisés par un poids (loadings) important de la composante C3. Qu'il s'agisse des effluents de STEU ou des eaux souterraines, la composante C1 est toujours présente et par conséquent celle-ci ne permet pas de différencier ces deux types d'apport.

Afin de visualiser la variabilité de la MOD dans les eaux de surface, un deuxième modèle ACP, sans les données de la nappe et des STEU, a été réalisé (Figure 60). Comme pour le modèle précédent, deux axes principaux expliquent 95 % de la variabilité de ce nouveau jeu de données.

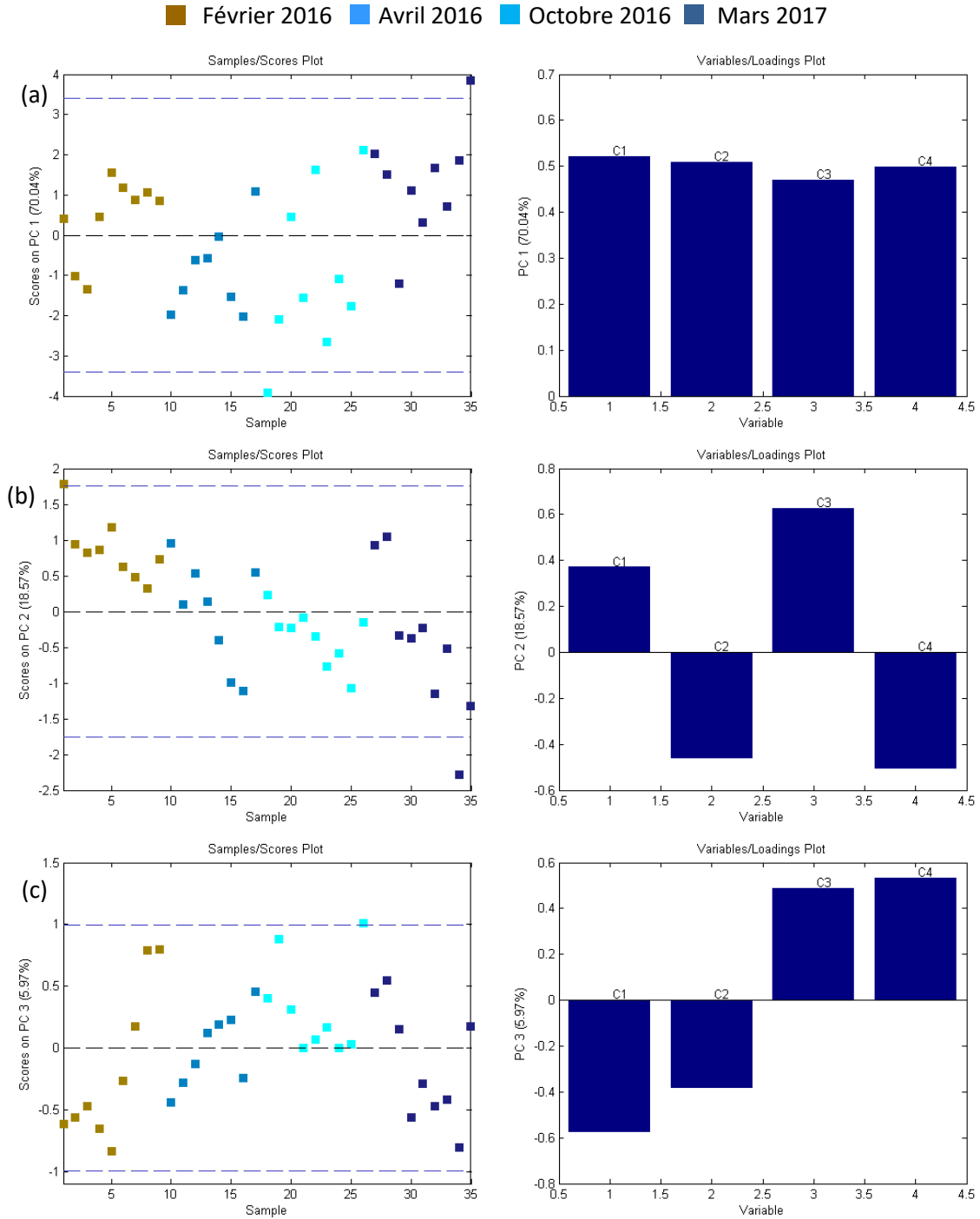


Figure 60 : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales normalisées (1 mg L<sup>-1</sup> COD) des quatre composantes PARAFAC des échantillons d'eau de surface. Diagramme des scores et loadings de l'axe : a) PC 1 ; b) PC 2 et c) PC 3.



Au vu du diagramme des loadings, PC 1 peut être attribué à la signature de la MOD dans les eaux de surface, où les quatre composantes PARAFAC varient de manière identique (Figure 60a). Bien que les échantillons correspondant aux eaux souterraines et aux STEU aient été supprimés, PC 2 permet de différencier l'impact des apports des eaux souterraines et des STEU [la composante C3 est anti-corrélée aux composantes C2 et C4 (Figure 60b)]. Enfin, la Figure 60c permet de distinguer les apports de MOD allochtone (composantes C1 et C2) des apports autochtones (composantes C3 et C4) dans la Selle Rivière. Il est intéressant de montrer que dans les eaux de surface, il a été possible de mettre en évidence la signature de la MOD issue des STEU ou des eaux souterraines et ainsi caractériser l'apport de ces deux sources.

Un troisième modèle ACP a été réalisé sur les données non-normalisées des échantillons d'eau de surface. Cet ACP a permis de visualiser la variation spatio-temporelle de la quantité de MOD dans la Selle Rivière (Figure 61).

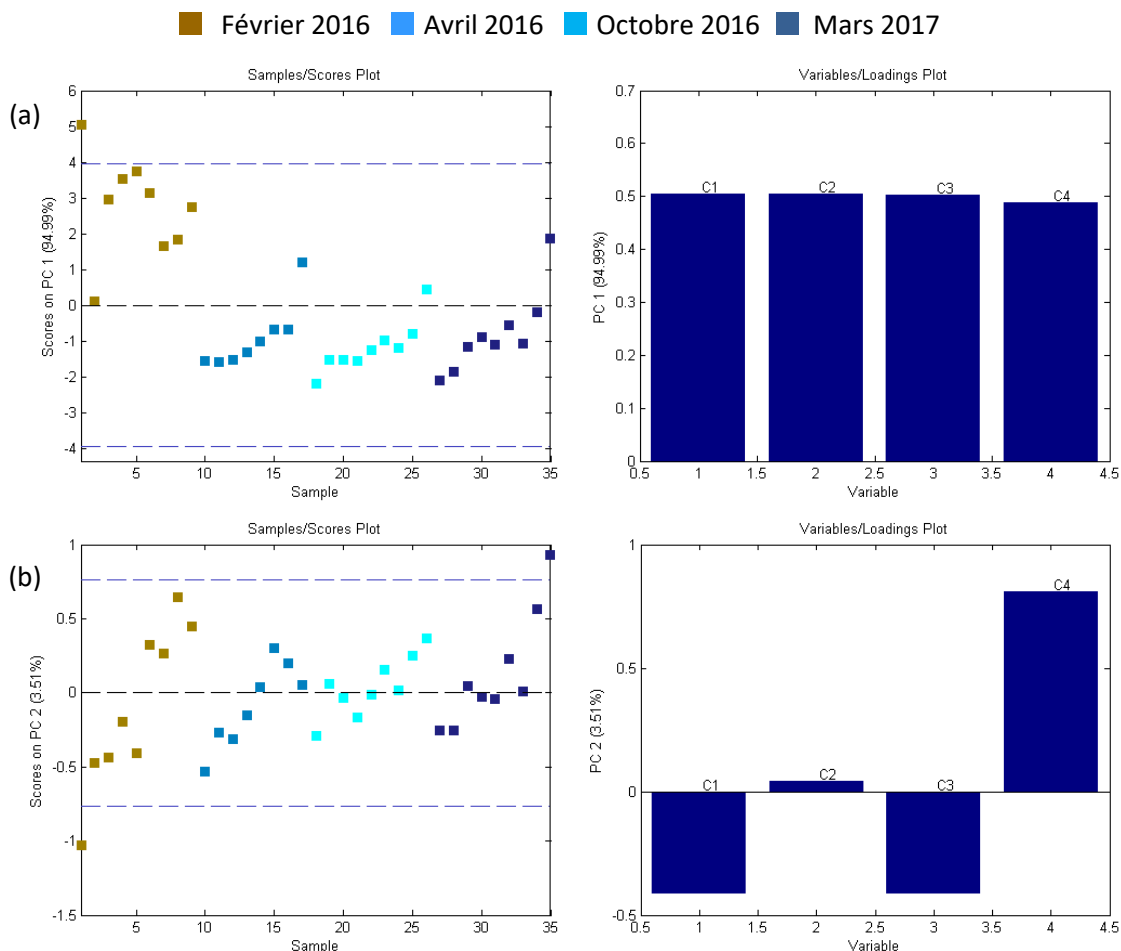


Figure 61 : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales non-normalisées des quatre composantes PARAFAC des échantillons d'eau de surface. Diagramme des scores et loadings de l'axe : a) PC 1 et b) PC 2.

95 % de la variabilité est expliquée par l'axe PC 1. La dispersion des données (Figure 61a) confirme que la quantité de MOD augmente d'amont en aval de la Selle Rivière, notamment par temps sec lors des campagnes de mesures d'avril 2016, octobre 2016 et mars 2017. Par contre, comme évoqué dans les précédentes sections de ce chapitre, la quantité de MOD pendant la campagne de février 2016 présente une variabilité complètement différente. Bien que PC 1 explique 95 % de la variabilité, il a été intéressant d'explorer les données sur l'axe PC 2 (3 %). Ce dernier a été attribué à l'impact anthropique sur la Selle Rivière car le diagramme des loadings (Figure 61b) montre que la composante C4 est nettement plus importante que les autres composantes et est anti-corrélée à la composante C3. Cet apport anthropique pourrait être dû à l'impact des STEU ou à l'impact de l'affluent en amont du dernier point de prélèvement (46 km).

### V.5.2 Corrélation des composantes PARAFAC avec les nitrates et le gadolinium

Afin de confirmer que la MOD est un traceur spécifique permettant de discriminer les diverses pressions qui s'exercent sur la Selle Rivière, une étude de la corrélation des composantes PARAFAC avec les nitrates et le gadolinium a été réalisée. Ce dernier modèle ACP, où les données correspondants à la campagne de février 2016 ont été omises (par manque de données concernant les nitrates), est expliqué par trois axes [PC 1, PC 2 et PC 3 (Figure 62)]. PC 1 décrit 60 % de la variabilité de la composition de la MOD, des concentrations en nitrates et gadolinium dans les eaux de surface (Figure 62a).

Il apparaît que le gadolinium est corrélé avec les quatre composantes PARAFAC contrairement aux nitrates. Ceci peut être expliqué par le fait que les nitrates sont sensiblement en concentration constante dans les eaux de surface, tandis que la concentration de gadolinium augmente d'amont en aval. Au vu de l'allure des diagrammes de loadings (Figure 62b, c), PC 2 et PC 3 peuvent être attribués respectivement à l'impact des STEU et les apports par la nappe. Les loadings de la Figure 62b montrent une corrélation évidente entre le gadolinium et les composantes C2 et C4 qui sont caractéristiques de l'impact des STEU. De même, Gd est anti-corrélé à la composante C3 sur l'axe PC 3 (Figure 60c), ce qui confirme que le gadolinium provient strictement d'une source anthropique alors que la corrélation des nitrates avec la composante C3 indique que les nitrates proviennent de la nappe. Par contre, aucune explication évidente n'a pu être donnée pour la corrélation des nitrates avec le gadolinium et les composantes C2 et C4 de l'axe PC 2.

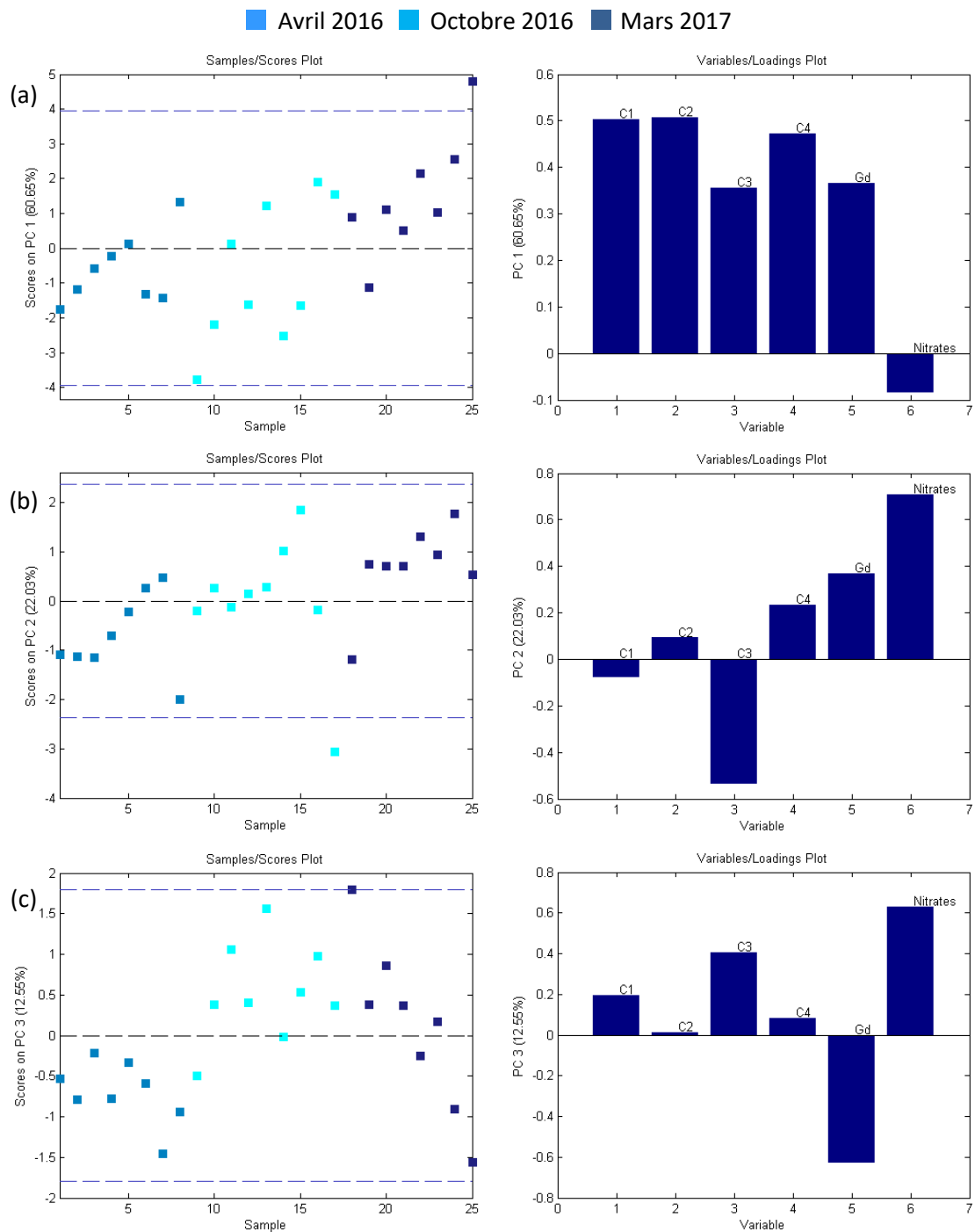


Figure 62 : Résultats du modèle ACP des concentrations spectrales normalisées ( $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ COD}$ ) des quatre composantes PARAFAC, des concentrations en nitrates et gadolinium des échantillons d'eau de surface. Diagramme des scores et loadings de l'axe : a) PC 1 ; b) PC 2 et c) PC 3.

## V.6 Conclusions

Ce dernier chapitre montre l'apport des techniques de spectroscopie de fluorescence couplées à des méthodes d'analyse de données multivariées à l'étude du suivi de la composition de la matière organique dissoute dans un milieu aquatique. Si cette méthodologie est relativement bien connue et exploitée dans la littérature, elle était jusqu'à présent inexplorée au sein de notre équipe de recherche.

Dans un premier temps, le calcul des indices de fluorescence sur l'ensemble des points de prélèvement a montré que la MOD des eaux de surface avait une origine mixte, à la fois autochtone et allochtone, tandis que celle des effluents en sortie de STEU était d'origine principalement autochtone. Cependant ces mesures n'ont pas permis d'aller plus loin dans l'exploitation des données de fluorescence.

L'analyse PARAFAC des MEEF enregistrées à partir des eaux de surface, des eaux souterraines et des effluents de STEU a permis de mettre en évidence la présence simultanée de quatre composantes de fluorescence qui ont pu être attribuées à des groupes de fluorophores connus. Il a pu être observé que les eaux souterraines et les eaux de surface de la Selle Rivière avaient des signatures spectrales assez semblables mais différentes de celle des effluents en sortie des stations d'épuration. Les proportions des quatre composantes sont différentes selon le type d'échantillon étudié, ce qui permet d'avoir une signature spécifique de la MOD des eaux de surface, des eaux souterraines et des effluents de STEU. Par rapport aux eaux de surface, les eaux souterraines se caractérisent par une proportion plus importante de la composante C3. Par contre, cette composante est très faible pour la MOD des effluents en sortie de STEU qui est caractérisée par une proportion importante de la composante C2 correspondant à des substances humiques d'origine terrestre et de la composante C4 représentative des composés de type protéinique. L'évolution de la composition de la MOD des eaux de surface est relativement faible d'amont en aval de la rivière. Si des modifications peuvent être observées dans les proportions des quatre composantes au niveau des points de prélèvement situés à 5 m en aval des STEU (avec une variation caractéristique de l'apport anthropique de MOD des effluents), le phénomène de dilution atténue rapidement la signature de l'effluent. Lors d'épisodes pluvieux (campagne de février 2016), une augmentation de la proportion de la composante C1 qui caractérise des substances humiques d'origine terrestre a été observée. Ce phénomène peut facilement s'expliquer par un lessivage des sols et ce traceur devrait à l'avenir être davantage considéré dans les études pression/impact car le bassin Artois-Picardie fait face à des taux d'érosion des sols importants, impactant très fortement le fonctionnement des masses d'eau (augmentation de la turbidité, colmatage des habitats...).

D'un point de vue quantitatif, la quantité de matière organique dissoute dans les effluents en sortie de STEU est plus de 10 fois supérieure à celle observée dans les eaux de surface qui est elle-même, en moyenne, 2 fois plus importante que la quantité de MOD dans les eaux souterraines.

Une analyse en composantes principales a confirmé certains résultats et en a apporté de nouveaux. Elle a permis de montrer de manière très nette la différence de signature spectrale de la MOD dans les différentes eaux en fonction de leur origine. L'augmentation de la quantité des quatre composantes de la MOD de l'amont vers l'aval de la Selle Rivière par temps sec a également été confirmée. Par ailleurs, bien que les échantillons correspondants aient été supprimés, l'ACP a permis de retrouver la signature spectrale de la MOD des eaux souterraines et celle des effluents en sortie de STEU dans l'eau de surface de la Selle Rivière, indiquant que la MOD analysée par spectroscopie de fluorescence est un bon traceur pour caractériser des sources de pollution mais aussi l'origine allochtone/autochtone de la MOD. Cela est confirmé par le modèle ACP incluant d'autres traceurs comme le gadolinium qui est connu pour son origine anthropique. Les résultats de cet ACP montre que Gd est corrélé aux composantes C2 et C4, prédominantes dans les effluents en sortie de STEU, et anti-corrélé à la composante C3, prédominante dans les eaux souterraines.



## **Conclusions et perspectives**

---





Ce travail de doctorat a permis de progresser sur la compréhension du fonctionnement de la Selle Rivière située dans le département des Hauts-de-France. La stratégie mise en place pour le suivi de la qualité de l'eau choisie via les mesures en haute fréquence, les échantillonneurs passifs et les prélèvements ponctuels, a permis de mettre en lumière la complexité du fonctionnement de cette rivière et le devenir des polluants qui lui sont associés. Elle indique aussi qu'une approche simpliste ne saurait répondre aux questionnements posés et que cette étude, menée conjointement avec l'Agence de l'Eau Artois-Picardie, est essentielle de par la complémentarité de l'expertise de chacun des partenaires. Elle révèle également les points faibles, lors du suivi des substances, qui pourraient être au moins partiellement corrigées lors de futures études de type pression/impact. Ainsi, la mise en place d'un comité de pilotage en amont et au cours des campagnes de prélèvement, l'intégration systématique de prélèvements d'eaux souterraines et d'effluents de STEU en parallèle des eaux de surface avec la mesure des mêmes paramètres par les mêmes techniques devraient être systématiquement envisagées. Aussi, il serait nécessaire de réaliser de telles études à l'avenir dans le cadre d'un projet plus ambitieux puisqu'un travail de thèse (3 ans) ne permet pas de traiter l'ensemble des problématiques en profondeur. Malgré tout, l'étude de cette rivière, jamais réalisée auparavant par notre laboratoire, a ainsi permis d'apporter une contribution scientifique significative sur le fonctionnement des systèmes aquatiques terrestres.

La première information importante, issue de ce travail, concerne l'apport majeur de la mesure en haute fréquence qui est essentielle pour mieux comprendre comment les paramètres de base de la qualité de l'eau évoluent dans le temps en un point donné. De nombreuses interrogations ont été levées grâce à ces mesures et il serait important de développer/utiliser de nouveaux capteurs pour permettre d'élargir le panel des substances suivies. Par exemple, il existe maintenant des sondes pour caractériser plus finement la matière organique plutôt que la simple mesure du carbone organique dissous. De manière générale, la qualité de l'eau de la Selle Rivière semble relativement stable hors temps de pluie avec une alimentation en eau dans la Selle Rivière principalement gouvernée par des apports d'eau de nappe. Cette information indique aussi que les polluants présents dans la nappe sont retrouvés dans le cours d'eau à des concentrations sensiblement identiques (hors considération de la réactivité dans la couche hyporhéique). Cette hypothèse a été vérifiée notamment pour les nitrates et l'atrazine (et ses sous-produits de dégradation). Les temps de pluie permettent de confirmer l'apport de certaines substances par la nappe car dans ce cas, une dilution des concentrations des contaminants (ici les nitrates suivis en haute fréquence) est observée dans la rivière. Les temps de pluie apportent d'autres contaminants de façon relativement ponctuelle comme des phosphates, ainsi que du carbone organique biodégradable et des matières en suspension. Ces événements réduisent également les taux d'oxygène dissous dans les eaux et

peuvent, par exemple en aval du Cateau-Cambrésis, provoquer des épisodes anoxiques. Ces premières conclusions nous amènent à réfléchir sur la réponse du biote face à une rivière qui est globalement en bon état mais qui peut se dégrader fortement sur des périodes d'une journée. Elles permettent aussi d'entrevoir des pistes d'action de remédiation liées au lessivage des sols et au fonctionnement des déversoirs d'orage (DO), bien que trop peu suivis actuellement. Une instrumentation de certains de ces ouvrages devrait devenir à l'avenir une priorité haute. En effet, si la limitation des apports de polluants par temps sec semble être dans l'ensemble maîtrisée, les sources de contamination lors de forts événements pluvieux peuvent devenir rapidement ingérables à l'heure actuelle (chasses des sédiments dans les DO, déficience de traitements dans les STEU, lessivage de sols contaminés...). Le LASIR échange actuellement avec la Métropole Européenne de Lille sur ce sujet, qui est confrontée à ces effluents qu'elle aimerait mieux qualifier et quantifier, mais qui se heurte à des problèmes de suivis et de représentativité des mesures ponctuelles.

La seconde information à retenir concerne l'importance du traitement de la donnée par des outils mathématiques et statistiques. Illustrée dans l'article publié dans « Science of The Total Environment », les données acquises par mesures haute fréquence nécessitent des compléments d'interprétation à l'analyse qualitative par des « yeux d'expert ». Les Analyses en Composantes Principales (ACP) ont permis de confirmer des mécanismes mais également de mettre en évidence certains points difficilement repérables comme certaines différences de comportements entre la station à Saint Souplet et la station à Neuville par temps de pluie. Par exemple, les résultats des ACP ont montré que par temps sec, la rivière à Saint Souplet est régie essentiellement par les processus de photosynthèse et respiration, alors qu'en aval de la station d'épuration du Cateau-Cambrésis (à Neuville), la rivière est régie et par les processus de photosynthèse-respiration et par des apports anthropiques. Il n'en reste pas moins que d'autres traitements mathématiques seraient importants à développer/utiliser comme l'analyse du retard de phase sur des séries journalières ou la prédiction d'événements à partir des données acquises. Il serait alors nécessaire de construire un outil informatique qui analyserait les données en temps quasi-réel. Le LASIR s'intéresse d'ailleurs de près à ces développements, notamment grâce à trois enseignants chercheurs du laboratoire, spécialisés dans le domaine de la chimiométrie et des projets sont en cours de dépôt sur ce sujet (i-site et ANR). Le traitement des données a également été indispensable pour l'étude de la caractérisation de la matière organique par spectroscopie de fluorescence. La modélisation PARAFAC s'est montrée très puissante dans la déconvolution de signal des matrices d'excitation-émission de fluorescence (MEEF). Les résultats ont permis de proposer un modèle à quatre composantes qui, selon leurs distributions et leurs concentrations spectrales dans les échantillons, ont donné des informations sur l'origine de cette matière organique (allochtone vs autochtone) et sur la signature des masses d'eau étudiées

(eau de surface, eau souterraine et effluents en sortie de STEU). Ce dernier traitement n'est cependant pas trivial et il serait nécessaire de travailler en amont pour que l'outil puisse aussi être utilisable par des non spécialistes du traitement de données. Il serait également à l'avenir intéressant de comparer ces réponses complexes à celles que pourraient donner des sondes basées sur la même technique pour utilisation en mesure haute fréquence, comme proposé ci-avant.

Enfin, la troisième information que je souhaitais mettre en exergue ici est l'usage des traceurs utilisés qu'il faudrait pouvoir introduire dans un modèle hydrologique chimie-transport pour aller plus loin que la description des variations le long du linéaire de la Selle Rivière. En effet, comme illustré dans les Chapitres III et V, un certain nombre de traceurs de contaminations urbaines, agricoles et industrielles ont été utilisés. Au travers des données issues des prélèvements ponctuels et des échantillonneurs passifs, principalement qualitativement mais également à l'aide de calculs de flux, nous avons pu mettre en évidence que :

- la Selle Rivière est principalement alimentée par la nappe et l'ensemble des substances présentes dans les eaux souterraines se retrouve dans l'eau de surface, soit à des concentrations très comparables (nitrates, atrazine, chrome, potassium, calcium, magnésium), soit à des concentrations plus fortes en raison d'apports supplémentaires (phosphates, sodium, potassium, gadolinium, vanadium).
- ces apports supplémentaires peuvent provenir des STEU (sodium, potassium) ou d'une pollution plus diffuse comme pour le vanadium ;
- certaines substances semblent provenir uniquement par la surface des activités humaines (caféine, carbamazépine, diclofenac, triallate, cuivre, plomb, zinc, manganèse, gadolinium) mais sont présentes à des concentrations inférieures au  $\mu\text{g L}^{-1}$  pour les métaux (sauf Mn) et de l'ordre de la dizaine de  $\text{ng L}^{-1}$  pour les composés organiques.
- en ce qui concerne les médicaments, le bilan de masse réalisé au Chapitre III ne semble pas donner de résultats satisfaisants car ces substances devraient venir principalement des rejets de STEU. Ce résultat nous informe qu'il serait important de travailler sur des échantillonnages plus pertinents et sur l'importance de l'effet de l'encrassement des POCIS sur les taux d'échantillonnage ;
- enfin, d'un point de vue de la qualité de l'eau, les principales substances à surveiller sont les phosphates qui déclassent l'état physico-chimique de l'état écologique et les nitrates dont les concentrations dans les eaux souterraines commencent de dépasser la valeur seuil de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ . Les autres substances étudiées (quelques métaux et pesticides) sont en dessous des NQE qui leur sont associées et ne devraient en conséquence pas poser de problème de qualité par temps sec. L'absence de modèle hydrologique sur la Selle Rivière ne nous a cependant pas permis d'entrer

toutes ces données en vue de modéliser le système pour pouvoir ensuite prédire les évolutions de la qualité de l'eau de la Selle Rivière dans un contexte de changement climatique.

Pour ce travail de thèse, certains traceurs ont posé quelques questionnements et en ont posé dans le passé (cas de la thèse d'Anastasia Ivanovsky en 2016). Il s'agit par exemple de la caféine, bien traité en station d'épuration et qui se retrouve néanmoins dans le cours d'eau, alors même que la quasi-totalité des habitations est reliée aux STEU du bassin versant. Le problème est ici cependant limité car les débits sont plus élevés et la population beaucoup moins dense. Un travail plus approfondi devrait à l'avenir être mené pour mieux comprendre le comportement non conservatif de ces traceurs et les utiliser de manière plus fine. Concernant l'utilisation d'autres traceurs qu'il serait intéressant d'introduire dans les prochaines études, figure les isotopes stables qui pourraient apporter des informations précieuses sur l'origine des eaux et sur certains processus biogéochimiques. Des éléments couramment utilisés sont à l'heure actuelle H, C, N, O, S et Sr mais notre équipe n'étant pas spécialiste dans ce domaine, des collaborations étroites avec d'autres équipes [comme celles du BRGM à Lesquin, du Laboratoire d'Océanologie et de Géoscience (LOG) ou de la VUB (Bruxelles)] seraient nécessaires.

Finalement, ces quelques conclusions et perspectives montrent toutes les difficultés d'étudier des systèmes complexes que sont les masses d'eau continentales. Elles nécessitent de multiples compétences dans plusieurs disciplines (chimie analytique, géochimie, hydrologie, biologie...) et ce travail m'a permis d'en acquérir quelques-unes, ayant à l'origine une formation principalement en chimie. Nous sommes bien conscients que ce type d'études demande beaucoup de temps et d'énergie pour arriver à ces gains de connaissances mais elles sont essentielles si l'on veut comprendre réellement le devenir des substances et prendre des mesures pertinentes pour réduire leurs flux de polluants dans les masses d'eau. C'est tout l'enjeu de la connaissance au service de la surveillance que l'Agence de l'Eau soutient depuis des années au travers d'études avec les universitaires de la Région Hauts-de-France. Nous tenons ici à la remercier pour la confiance qu'elle nous accorde.

## Références bibliographiques

---



- AEAP, 2016. Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux du Bassin Artois-Picardie.  
<http://www.eau-artois-picardie.fr/sdage>
- AEAP, 2008. Prise en compte du changement climatique dans la gestion des ressources en eau du bassin Artois-Picardie : Quels impacts ? Quelles prises en compte dans les politiques publiques ? Quelles opportunités pour de nouvelles techniques ou approches durables ? <http://www.eau-artois-picardie.fr>
- Agreste, 2014. Utilisation du territoire en 2014. <http://agreste.agriculture.gouv.fr/enquetes/territoire-e-prix-des-terres/teruti-lucas-utilisation-du/>
- Alvarez, D.A., 1999. Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Université de Missouri-Columbia.
- Alvarez, D.A., Petty, J.D., Huckins, J.N., Jones-Lepp, T.L., Getting, D.T., Goddard, J.P., Manahan, S.E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ. Toxicol. Chem.* <https://doi.org/10.1897/03-603>
- Arena, G., Copat, C., Dimartino, A., Grasso, A., Fallico, R., Sciacca, S., Fiore, M., Ferrante, M., 2015. Determination of total vanadium and vanadium(V) in groundwater from Mt. Etna and estimate of daily intake of vanadium(V) through drinking water. *J. Water Health* 13, 522–530. <https://doi.org/10.2166/wh.2014.209>
- Bahlmann, A., Carvalho, J.J., Weller, M.G., Panne, U., Schneider, R.J., 2012. Immunoassays as high-throughput tools: Monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters. *Chemosphere* 89, 1278–1286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.020>
- Bahlmann, A., Weller, M.G., Panne, U., Schneider, R.J., 2009. Monitoring carbamazepine in surface and wastewaters by an immunoassay based on a monoclonal antibody. *Anal. Bioanal. Chem.* 395, 1809–1820. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2958-7>
- Baker, A., 2002. Spectrophotometric discrimination of river dissolved organic matter. *Hydrol. Process.* 16, 3203–3213. <https://doi.org/10.1002/hyp.1097>
- Baker, A., 2001. Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environ. Sci. Technol.* 35, 948–53. <https://doi.org/10.1021/es000177t>
- Bates, B., Kundzewicz, Z.W., Wu, S., Palutikof, J.P., Eds., 2008. Climate Change and Water. Technical Paper of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC Secretariat, Geneva, 210pp.

- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
- Bau, M., Knappe, A., Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde* 66, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2006.01.002>
- Benotti, M.J., Brownawell, B.J., 2009. Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater. *Environ. Pollut.* 157, 994–1002. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.009>
- Benotti, M.J., Brownawell, B.J., 2007. Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5795–5802. <https://doi.org/10.1021/es0629965>
- Berger, M., Schwarzbauer, J., 2016. Historical Deposition of Riverine Contamination on Terrestrial Floodplains as Revealed by Organic Indicators from an Industrial Point Source. *Water. Air. Soil Pollut.* 227. <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2708-8>
- Blaen, P.J., Khamis, K., Lloyd, C., Comer-Warner, S., Ciocca, F., Thomas, R.M., MacKenzie, A.R., Krause, S., 2017. High-frequency monitoring of catchment nutrient exports reveals highly variable storm event responses and dynamic source zone activation. *J. Geophys. Res. Biogeosciences* 122, 2265–2281. <https://doi.org/10.1002/2017JG003904>
- Blanchoud, H., Moreau-Guigon, E., Farrugia, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.M., 2007. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. *Sci. Total Environ.* 375, 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.009>
- Boeglin, J.-C., Roubaty, J.-L., 2007. Pollution industrielle de l'eau - Caractérisation , classification , mesure. *Tech. l'ingénieur* 1–12.
- Borisover, M., Laor, Y., Saadi, I., Lado, M., Bukhanovsky, N., 2011. Tracing organic footprints from industrial effluent discharge in recalcitrant riverine chromophoric dissolved organic matter. *Water. Air. Soil Pollut.* <https://doi.org/10.1007/s11270-011-0821-x>
- 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.* <https://doi.org/10.1007/s00254-004-0988-1>
- Bowes, M.J., Jarvie, H.P., Halliday, S.J., Skeffington, R.A., Wade, A.J., Loewenthal, M., Gozzard, E., Newman, J.R., Palmer-Felgate, E.J., 2015. Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration-flow relationships. *Sci. Total Environ.* 511, 608–620. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.12.086>



- Boyd, C.E., 2015. *Water quality: An introduction*, 2nd ed. Springer International Publishing, Switzerland. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-17446-4>
- Boyd, C.E., 2000. *Water Quality*. Springer US, Boston, MA. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4485-2>
- Bradley, P.M., Barber, L.B., Kolpin, D.W., McMahon, P.B., Chapelle, F.H., 2007. Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators. *Environ. Toxicol. Chem.* 26, 1116–1121. <https://doi.org/10.1897/06-483R.1>
- Bressy, A., 2010. Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets de différents modes de gestion à l’amont. Université Paris-Est.
- Bro, R., 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 38, 149–171. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(97\)00032-4](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(97)00032-4)
- Bro, R., Smilde, A.K., 2014. Principal component analysis. *Anal. Methods* 6, 2812–2831. <https://doi.org/10.1039/C3AY41907J>
- Bucheli, T.D., Müller, S.R., Voegelin, A., Schwarzenbach, R.P., 1998. Bituminous roof sealing membranes as major sources of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: Potential contamination of groundwater and surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 32, 3465–3471. <https://doi.org/10.1021/es980318f>
- Buerge, I.J., Buser, H.R., Kahle, M., Müller, M.D., Poiger, T., 2009. Ubiquitous occurrence of the artificial sweetener acesulfame in the aquatic environment: An ideal chemical marker of domestic wastewater in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4381–4385. <https://doi.org/10.1021/es900126x>
- Buerge, I.J., Kahle, M., Buser, H.R., Müller, M.D., Poiger, T., 2008. Nicotine derivatives in wastewater and surface waters: Application as chemical markers for domestic wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 42, 6354–6360. <https://doi.org/10.1021/es800455q>
- Buerge, I.J., Keller, M., Buser, H.R., Müller, M.D., Poiger, T., 2011. Saccharin and other artificial sweeteners in soils: Estimated inputs from agriculture and households, degradation, and leaching to groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 45, 615–621. <https://doi.org/10.1021/es1031272>
- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D., Buser, H.R., 2006. Combined sewer overflows to surface waters detected by the anthropogenic marker caffeine. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4096–4102. <https://doi.org/10.1021/es052553l>

- Buerge, I.J., Poiger, T., Müller, M.D., Buser, H.R., 2003. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 691–700. <https://doi.org/10.1021/es020125z>
- Calace, N., Petronio, B.M., Persia, S., Pietroletti, M., Pacioni, D., 2007. A new analytical approach for humin determination in sediments and soils. *Talanta*. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.06.040>
- Cañedo-Argüelles, M., Kefford, B.J., Piscart, C., Prat, N., Schäfer, R.B., Schulz, C.-J., 2013. Salinisation of rivers: An urgent ecological issue. *Environ. Pollut.* 173, 157–167. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.011>
- Capon, S.J., Leigh, C., Hadwen, W.L., George, A., McMahon, J.M., Linke, S., Reis, V., Gould, L., Arthington, A.H., 2018. Transforming Environmental Water Management to Adapt to a Changing Climate. *Front. Environ. Sci.* 6, 1–10. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00080>
- Caravan, P., Ellison, J.J., McMurry, T.J., Lauffer, R.B., 1999. Gadolinium(III) Chelates as MRI Contrast Agents: Structure, Dynamics, and Applications. *Chem. Rev.* 99, 2293–352. <https://doi.org/10.1021/cr980440x>
- Carroget, A., Perrin, C., Sauquet, É., Vidal, J.-P., Chazot, S., Rouchy, N., Chauveau, M., 2017. Explore 2070 : quelle utilisation d'un exercice prospectif sur les impacts des changements climatiques à l'échelle nationale pour définir des stratégies d'adaptation ? *Sci. Eaux Territ.* 22, 4–11.
- Carstea, E.M., Baker, A., Bierzoza, M., Reynolds, D., 2010. Continuous fluorescence excitation-emission matrix monitoring of river organic matter. *Water Res.* 44, 5356–5366. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.036>
- Carstea, E.M., Bridgeman, J., Baker, A., Reynolds, D.M., 2016. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. *Water Res.* 95, 205–219. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.021>
- Carvalho, I.T., Santos, L., 2016. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environ. Int.* 94, 736–757. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.06.025>
- Celiz, M.D., Pérez, S., Barceló, D., Aga, D.S., 2009. Trace analysis of polar pharmaceuticals in wastewater by LC-MS-MS: Comparison of membrane bioreactor and activated sludge systems. *J. Chromatogr. Sci.* 47, 19–25. <https://doi.org/10.1093/chromsci/47.1.19>

- Chambers, L.G., Chin, Y.-P., Filippelli, G.M., Gardner, C.B., Herndon, E.M., Long, D.T., Lyons, W.B., Macpherson, G.L., McElmurry, S.P., McLean, C.E., Moore, J., Moyer, R.P., Neumann, K., Nezat, C.A., Soderberg, K., Teutsch, N., Widom, E., 2016. Developing the scientific framework for urban geochemistry. *Appl. Geochemistry* 67, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2016.01.005>
- Charlton, M.B., Bowes, M.J., Hutchins, M.G., Orr, H.G., Soley, R., Davison, P., 2018. Mapping eutrophication risk from climate change: Future phosphorus concentrations in English rivers. *Sci. Total Environ.* 613–614, 1510–1526. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.218>
- Charriau, A., Lesven, L., Gao, Y., Leermakers, M., Baeyens, W., Ouddane, B., Billon, G., 2011. Trace metal behaviour in riverine sediments: Role of organic matter and sulfides. *Appl. Geochemistry* 26, 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.005>
- Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J.A., Booksh, K., 2003. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5701–5710. <https://doi.org/10.1021/es034354c>
- Chen, Z., Pavelic, P., Dillon, P., Naidu, R., 2002. Determination of caffeine as a tracer of sewage effluent in natural waters by on-line solid-phase extraction and liquid chromatography with diode-array detection. *Water Res.* 36, 4830–4838. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00221-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00221-X)
- Chokmani, K., Gallichand, J., 1997. Utilisation d'indices pour évaluer le potentiel de pollution diffuse sur deux bassins versants agricoles. *Can. Agric. Eng.* 113–122.
- Chorover, J., Choi, S., Rotenberg, P., Serne, R.J., Rivera, N., Strepka, C., Thompson, A., Mueller, K.T., O'Day, P.A., 2008. Silicon control of strontium and cesium partitioning in hydroxide-weathered sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2024–2047. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.026>
- CNRS, 2018. L'évolution des causes de pollution depuis un siècle. [http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/02\\_evolution.htm](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/degradation/02_evolution.htm)
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Mar. Chem.* 51, 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Coble, P.G., Del Castillo, C.E., Avril, B., 1998. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep. Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* [https://doi.org/10.1016/S0967-0645\(98\)00068-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0645(98)00068-X)

- Coble, P.G., Green, S.A., Blough, N. V., Gagosian, R.B., 1990. Characterization of dissolved organic matter in the Black Sea by fluorescence spectroscopy. *Nature*.  
<https://doi.org/10.1038/348432a0>
- Coble, P.G., Lead, J., Baker, A., Reynolds, D.M., Spencer, R.G.M., 2014. *Aquatic Organic Matter Fluorescence*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 75–122.  
<https://doi.org/10.1017/CBO9781139045452.006>
- Comité de Bassin Artois-Picardie, 2016. Regards croisés sur l'eau et le changement climatique.  
<http://www.eau-artois-picardie.fr>
- Conmy, R.N., Coble, P.G., Chen, R.F., Gardner, G.B., 2004. Optical properties of colored dissolved organic matter in the Northern Gulf of Mexico. *Mar. Chem.* 89, 127–144.  
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.02.010>
- Cory, R.M., McKnight, D.M., 2005. Fluorescence spectroscopy reveals ubiquitous presence of oxidized and reduced quinones in dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8142–8149.  
<https://doi.org/10.1021/es0506962>
- Cosgrove, W., Rijsberman, F., 2000. *World Water Vision: Making water everybody's business*. World Water Council.
- Criquet, J., Dumoulin, D., Howsam, M., Mondamert, L., Goossens, J.-F., Prygiel, J., Billon, G., 2017. Comparison of POCIS passive samplers vs. composite water sampling: A case study. *Sci. Total Environ.* 609, 982–991. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.07.227>
- Criquet, J., Dumoulin, D., Mignotte, O., Pommier, L., Billon, G., 2016. Mise au point d'un protocole basé sur l'utilisation de capteurs passifs pour le suivi des pesticides dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie. Application à la Marque 73.
- D'Orazio, V., Loffredo, E., Brunetti, G., Senesi, N., 1999. Triallate adsorption onto humic acids of different origin and nature. *Chemosphere* 39, 183–198.
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997–1009.  
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00561-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00561-0)
- Davison, W., 2016. *Diffusive gradients in thin-films for environmental measurements*. Cambridge University Press.

Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* 367, 546–548. <https://doi.org/10.1038/367546a0>

DDTM (Direction Départementale des Territoires et de la Mer Nord), 2016. Plan de prévention des risques naturels d'inondation (PPRI) de la vallée de la Selle et de ses affluents. <http://www.nord.gouv.fr>

Directive n° 2014/80/UE du 20/06/14 modifiant l'annexe II de la directive 2006/118/CE du Parlement européen et du Conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration

Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.

Directive n° 2009/128/CE du 21/10/09 instaurant un cadre d'action communautaire pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable

Directive n° 2008/105/CE du 16/12/08 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.

Directive n° 2008/56/CE du 17/06/08 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre « stratégie pour le milieu marin »)

Directive n° 91/676/CEE du 12/12/91 concernant la protection des eaux contre la pollution par les nitrates à partir de sources agricoles.

DRAAF, 2018. <http://draaf.normandie.agriculture.gouv.fr/>

DREAL, 2018. <http://www.hauts-de-france.developpement-durable.gouv.fr/>

DREAL, 2016. Plan de gestion des risques d'inondation du bassin Artois-Picardie sur la période 2016-2021. [https://www.hauts-de-france.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/1-pgri\\_artois-picardie-version-finale.pdf](https://www.hauts-de-france.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/1-pgri_artois-picardie-version-finale.pdf)

DREAL, 2008. Profil environnemental Nord-Pas-de-Calais - Tome 1 : Enjeux régionaux.

Drozdowska, V., 2007. Seasonal and spatial variability of surface seawater fluorescence properties in the Baltic and Nordic Seas: Results of lidar experiments. *Oceanologia* 49, 59–69.

Durand, C., 2003. Caractérisation physico-chimique des produits de l'assainissement pluvial : origine et devenir des métaux traces et des polluants organiques. Université de Poitiers.

Durin, B., 2006. Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques. Université de Nantes.

- Dyer, A., Chow, J.K.K., Umar, I.M., 2000. The uptake of caesium and strontium radioisotopes onto clays. *J. Mater. Chem.* 10, 2734–2740. <https://doi.org/10.1039/b006662I>
- Ebele, A.J., Abou-Elwafa Abdallah, M., Harrad, S., 2017. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerg. Contam.* 3, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36, 1102–1105. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00370-0)
- Ellis, J.B., 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. *Environ. Pollut.* 144, 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.12.018>
- Ellis, T.G., 2004. Chemistry of wastewater. *Encycl. Life Support Syst.* 2, 1–10.
- EU, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. *Off. J. Eur. Communities L 269*, 1–15.
- Fauvelle, V., Belles, A., Budzinski, H., Mazzella, N., Plus, M., 2018. Simulated conservative tracer as a proxy for S-metolachlor concentration predictions compared to POCIS measurements in Arcachon Bay. *Mar. Pollut. Bull.* 133, 423–427. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.06.005>
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnol. Oceanogr.* 55, 2452–2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- Garnaud, S., Huang, V., Kocillari, E., Marne, U.P.X. De, Ollivon, D., Teil, M., Chevreuil, M., 1999. Retombées atmosphériques de métaux et produits organiques persistants ( POP ) 1–19.
- Garnier, C., 2004. Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Application aux eaux naturelles. Université du Sud Toulon Var.
- Girard, M.-C., Walter, C., Rémy, J.-C., Berthelin, J., Morel, J.-L., 2005. *Sols et environnement: cours, exercices et études de cas.* Dunod.
- Gonnelli, M., Galletti, Y., Marchetti, E., Mercadante, L., Retelletti Brogi, S., Ribotti, A., Sorgente, R., Vestri, S., Santinelli, C., 2016. Dissolved organic matter dynamics in surface waters affected by oil spill pollution: Results from the Serious Game exercise. *Deep. Res. Part II Top. Stud.*

Oceanogr. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2016.05.027>

Gorny, J., Billon, G., Lesven, L., Dumoulin, D., Madé, B., Noiriél, C., 2015. Arsenic behavior in river sediments under redox gradient: A review. *Sci. Total Environ.* 505, 423–434. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.011>

Guinoiseau, D., Louvat, P., Paris, G., Chen, J. Bin, Chetelat, B., Rocher, V., Guérin, S., Gaillardet, J., 2018. Are boron isotopes a reliable tracer of anthropogenic inputs to rivers over time? *Sci. Total Environ.* 626, 1057–1068. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.159>

Halliday, S.J., Skeffington, R.A., Bowes, M.J., Gozzard, E., Newman, J.R., Loewenthal, M., Palmer-Felgate, E.J., Jarvie, H.P., Wade, A.J., 2014. The water quality of the River Enborne, UK: Observations from high-frequency monitoring in a rural, lowland river system. *Water* 6, 150–180. <https://doi.org/10.3390/w6010150>

Halliday, S.J., Wade, A.J., Skeffington, R.A., Neal, C., Reynolds, B., Rowland, P., Neal, M., Norris, D., 2012. An analysis of long-term trends, seasonality and short-term dynamics in water quality data from Plynlimon, Wales. *Sci. Total Environ.* 434, 186–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.052>

Harshman, R. a, 1970. Foundations of the PARAFAC procedure: Models and conditions for an “explanatory” multimodal factor analysis. *UCLA Work. Pap. Phonetics* 16, 1–84.

Hasenmueller, E.A., Criss, R.E., 2013. Multiple sources of boron in urban surface waters and groundwaters. *Sci. Total Environ.* 447, 235–247. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.01.001>

Hatje, V., Bruland, K.W., Flegal, A.R., 2016. Increases in Anthropogenic Gadolinium Anomalies and Rare Earth Element Concentrations in San Francisco Bay over a 20 Year Record. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4159–4168. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04322>

Hawker, D.W., Cumming, J.L., Neale, P.A., Bartkow, M.E., Escher, B.I., 2011. A screening level fate model of organic contaminants from advanced water treatment in a potable water supply reservoir. *Water Res.* 45, 768–780. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.053>

Hayashi, M., Vogt, T., Mächler, L., Schirmer, M., 2012. Diurnal fluctuations of electrical conductivity in a pre-alpine river: Effects of photosynthesis and groundwater exchange. *J. Hydrol.* 450–451, 93–104. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.05.020>

Herbert, E.R., Boon, P., Burgin, A.J., Neubauer, S.C., Franklin, R.B., Ardón, M., Hopfensperger, K.N., Lamers, L.P.M., Gell, P., 2015. A global perspective on wetland salinization: ecological consequences of a growing threat to freshwater wetlands. *Ecosphere* 6, 1–43.

<https://doi.org/10.1890/ES14-00534.1>

- Hewitson, B., Janetos, A.C., Carter, T.R., Giorgi, F., Jones, R.G., Kwon, W.-T., Mearns, L.O., Schipper, E.L.F., van Aalst, M., 2014. Regional context. *Clim. Chang. 2014 Impacts, Adapt. Vulnerability. Part A Glob. Sect. Asp. Contrib. Work. Gr. II to Fifth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.* 1133–1197. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415386.001>
- Holzbecher, E., Knappe, A., Pekdeger, A., 2005. Identification of degradation characteristics - Exemplified by Gd-DTPA in a large experimental column. *Environ. Model. Assess.* 10, 1–8. <https://doi.org/10.1007/s10666-004-4269-x>
- Horsburgh, J.S., Spackman Jones, A., Stevens, D.K., Tarboton, D.G., Mesner, N.O., 2010. A sensor network for high frequency estimation of water quality constituent fluxes using surrogates. *Environ. Model. Softw.* 25, 1031–1044. <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2009.10.012>
- INERIS, 2016. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Acétochlore, DRC-16-158744-12235A, 23p.
- INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Zinc et principaux composés, DRC-14-136881-02237A, 74p.
- IPCC, 2014. *Climate Change 2014: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* [Core Writing Team, Pachauri RK, Meyer LA (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151pp.
- IPCC, 2007. *Climate Change 2007: Synthesis Report, Contribution of Working Groups I, II and III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Core Writing Team, Pachauri, R.K and Reisinger, A. (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 104 pp.
- Ivanovsky, A., 2016. *Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu récepteur en zone urbaine : cas de rejets dans La Marque à Villeneuve d'Ascq.* Université de Lille.
- Ivanovsky, A., Criquet, J., Dumoulin, D., Alary, C., Prygiel, J., Duponchel, L., Billon, G., 2016. Water quality assessment of a small peri-urban river using low and high frequency monitoring. *Environ. Sci. Process. Impacts* 18, 624–637. <https://doi.org/10.1039/c5em00659g>
- Jarvie, H.P., Neal, C., Withers, P.J.A., Wescott, C., Acornley, R.M., 2005. Nutrient hydrochemistry for a groundwater-dominated catchment: The Hampshire Avon, UK. *Sci. Total Environ.* 344, 143–158. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.02.012>
- Jekel, M., Dott, W., Bergmann, A., Dünnebier, U., Gnirß, R., Haist-Gulde, B., Hamscher, G., Letzel, M., Licha, T., Lyko, S., Miehe, U., Sacher, F., Scheurer, M., Schmidt, C.K., Reemtsma, T., Ruhl, A.S.,



2015. Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle. *Chemosphere* 125, 155–167. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.025>
- Jensen, H.K.B., Eggen, O.A., Frøland, S.L., Skårn, J.S., 2011. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Surface Soil in Oslo, Bergen and Trondheim, Norway: PAH16 Levels, Compositions and Ratios, in: *Mapping the Chemical Environment of Urban Areas*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, pp. 457–472. <https://doi.org/10.1002/9780470670071.ch26>
- Jones, D.K., Mattes, B.M., Hintz, W.D., Schuler, M.S., Stoler, A.B., Lind, L.A., Cooper, R.O., Relyea, R.A., 2017. Investigation of road salts and biotic stressors on freshwater wetland communities. *Environ. Pollut.* 221, 159–167. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.060>
- Kahle, M., Buerge, I.J., Müller, M.D., Poiger, T., 2009. Hydrophilic anthropogenic markers for quantification of wastewater contamination in ground-and surface waters. *Environ. Toxicol. Chem.* 28, 2528. <https://doi.org/10.1897/08-606.1>
- Kelly, V.R., Lovett, G.M., Weathers, K.C., Findlay, S.E.G., Strayer, D.L., Burns, D.J., Likens, G.E., 2008. Long-Term Sodium Chloride Retention in a Rural Watershed: Legacy Effects of Road Salt on Streamwater Concentration. *Environ. Sci. Technol.* 42, 410–415. <https://doi.org/10.1021/es071391l>
- Kirchner, J.W., Feng, X., Neal, C., Robson, A.J., 2004. The fine structure of water-quality dynamics: The (high-frequency) wave of the future. *Hydrol. Process.* 18, 1353–1359. <https://doi.org/10.1002/hyp.5537>
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde* 65, 167–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004>
- Korak, J.A., Dotson, A.D., Summers, R.S., Rosario-Ortiz, F.L., 2014. Critical analysis of commonly used fluorescence metrics to characterize dissolved organic matter. *Water Res.* 49, 327–338. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.11.025>
- Kot, F.S., 2009. Boron sources, speciation and its potential impact on health. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 8, 3–28. <https://doi.org/10.1007/s11157-008-9140-0>
- Kümmerer, K., 2009. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere* 75, 417–434. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086>
- Kundzewicz, Z.W., 2008. Climate change impacts on the hydrological cycle. *Ecohydrol. Hydrobiol.* 8, 195–203. <https://doi.org/10.2478/v10104-009-0015-y>

- Kurissery, S., Kanavillil, N., Verenitch, S., Mazumder, A., 2012. Caffeine as an anthropogenic marker of domestic waste: A study from Lake Simcoe watershed. *Ecol. Indic.* <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2012.05.001>
- Labanowki, J., 2004. Matière organique naturelle et anthropique: vers une meilleure compréhension de sa réactivité et de sa caractérisation. Université de Limoges.
- Ladislav, S., 2011. Transfert de polluants au sein d'un ouvrage de traitement des eaux issues du ruissellement urbain – Mise au point d'un procédé de traitement complémentaire. Ecole des Mines de Nantes.
- Lallouette, V., Magnier, J., Barreau, S., 2016. Bilan de la mise en oeuvre de la Directive Nitrates en France (2012-2015). Rapport Eaufrance, 168p.
- Lambert, R., 1995. Géographie du cycle de l'eau. Presses Universitaires du Mirail, Toulouse.
- Lambert, T., Bouillon, S., Darchambeau, F., Massicotte, P., Borges, A. V., 2016. Shift in the chemical composition of dissolved organic matter in the Congo River network. *Biogeosciences*. <https://doi.org/10.5194/bg-13-5405-2016>
- Lawler, D.M., Petts, G.E., Foster, I.D.L., Harper, S., 2006. Turbidity dynamics during spring storm events in an urban headwater river system: The Upper Tame, West Midlands, UK. *Sci. Total Environ.* 360, 109–126. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.032>
- Lawrence, M.G., Bariel, D.G., 2010. Tracing treated wastewater in an inland catchment using anthropogenic gadolinium. *Chemosphere* 80, 794–799. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.05.001>
- Lesven, L., 2008. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment, un compartiment clé de l'environnement aquatique. Université de Lille.
- Li, W., Xu, Z., Wu, Q., Li, Y., Shuang, C., Li, A., 2015. Characterization of fluorescent-dissolved organic matter and identification of specific fluorophores in textile effluents. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3201-4>
- Li, Z., Sobek, A., Radke, M., 2016. Fate of Pharmaceuticals and Their Transformation Products in Four Small European Rivers Receiving Treated Wastewater. *Environ. Sci. Technol.* 50, 5614–5621. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06327>
- Lissalde, S., Mazzella, N., Mazellier, P., 2014. Polar organic chemical integrative samplers for pesticides monitoring: Impacts of field exposure conditions. *Sci. Total Environ.* 488–489, 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.069>

- Lloyd, C.E.M., Freer, J.E., Johnes, P.J., Collins, A.L., 2016. Using hysteresis analysis of high-resolution water quality monitoring data, including uncertainty, to infer controls on nutrient and sediment transfer in catchments. *Sci. Total Environ.* 543, 388–404. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.028>
- Loi Labbé. Loi n° 2014-110 du 06/02/2014 visant à mieux encadrer l'utilisation des produits phytosanitaires sur le territoire national.
- Loi n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte.
- Loos, R., Carvalho, R., António, D.C., Comero, S., Locoro, G., Tavazzi, S., Paracchini, B., Ghiani, M., Lettieri, T., Blaha, L., Jarosova, B., Voorspoels, S., Servaes, K., Haglund, P., Fick, J., Lindberg, R.H., Schwesig, D., Gawlik, B.M., 2013. EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Res.* 47, 6475–6487. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.08.024>
- Loperfido, J. V., Just, C.L., Papanicolaou, A.N., Schnoor, J.L., 2010. In situ sensing to understand diel turbidity cycles, suspended solids, and nutrient transport in Clear Creek, Iowa. *Water Resour. Res.* 46, 2–9. <https://doi.org/10.1029/2009WR008293>
- Maltby, L., Forrow, D.M., Boxall, A.B.A., Calow, P., Betton, C.I., 1995. The effects of motorway runoff on freshwater ecosystems: 1. Field study. *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 1079–1092. <https://doi.org/10.1002/etc.5620140620>
- Margolin, A.R., Gonnelli, M., Hansell, D.A., Santinelli, C., 2018. Black Sea dissolved organic matter dynamics: Insights from optical analyses. *Limnol. Oceanogr.* 63, 1425–1443. <https://doi.org/10.1002/lno.10791>
- Martin-Mousset, B., Croue, J., Lefebvre, E., Legube, B., 1997. Distribution et caractérisation de la matière organique dissoute d'eaux naturelles de surface. *Water Res.* [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00259-X)
- Matson, P.A., Parton, W.J., Power, G.A., Swift, M.J., 1997. Agricultural intensification and ecosystem properties. *Science* (80- ). 277, 504–509.
- McKnight, D.M., E. W. Boyer, P. K. Westerhoff, P. T. Doran, T. Kulbe, Anderson, D.T., 2001. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *L&O* 46, 38–48. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.1.0038>
- MEDDE (Ministère de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Énergie), 2015. Banque Hydro <http://hydro.eaufrance.fr/> (accessed 6.10.18).

- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Géol., Bull.* 39, 3–77. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1986.1719>
- Meybeck, M., de Marsily, G., Fustec, E., 1998. *La Seine en son bassin: fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé.* Elsevier, Paris.
- Miège, C., Budzinski, H., Jacquet, R., Soulier, C., Pelte, T., Coquery, M., 2011. L'échantillonnage intégratif par POCIS - Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires trait. *Tech. - Sci. - Methodes* 80–94.
- Minaudo, C., 2015. *Analyse et modélisation de l'eutrophisation de la Loire.* Université François-Rabelais de Tours.
- Miquel, G., 2003. *Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France - Tome II.* Off. Parlem. d'évaluation des choix Sci. Technol. 293.
- Möller, P., Dulski, P., Bau, M., Knappe, A., Pekdeger, A., Sommer-Von Jarmersted, C., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *J. Geochemical Explor.* 69–70, 409–414. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(00\)00083-2](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(00)00083-2)
- Mosley, L.M., 2015. Drought impacts on the water quality of freshwater systems; review and integration. *Earth-Science Rev.* 140, 203–214. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2014.11.010>
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Anal. Methods* 5, 6557–6566. <https://doi.org/10.1039/c3ay41160e>
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Waite, T.D., Ruiz, G.M., 2008. Distinguishing between terrestrial and autochthonous organic matter sources in marine environments using fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 108, 40–58. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.10.003>
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R., 2014. OpenFluor- An online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods* 6, 658–661. <https://doi.org/10.1039/c3ay41935e>
- Neal, C., Reynolds, B., Rowland, P., Norris, D., Kirchner, J.W., Neal, M., Sleep, D., Lawlor, A., Woods, C., Thacker, S., Guyatt, H., Vincent, C., Hockenhull, K., Wickham, H., Harman, S., Armstrong, L., 2012. High-frequency water quality time series in precipitation and streamflow: From fragmentary signals to scientific challenge. *Sci. Total Environ.* 434, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.10.072>
- Neal, C., Williams, R.J., Bowes, M.J., Harrass, M.C., Neal, M., Rowland, P., Wickham, H., Thacker, S.,

- Harman, S., Vincent, C., Jarvie, H.P., 2010. Decreasing boron concentrations in UK rivers: Insights into reductions in detergent formulations since the 1990s and within-catchment storage issues. *Sci. Total Environ.* 408, 1374–1385. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.074>
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Cleasby, T.E., Madison, J.P., Skaar, D., Brick, C.M., 2003. Diel cycles in dissolved metal concentrations in streams: Occurrence and possible causes. *Water Resour. Res.* 39, 1247. <https://doi.org/10.1029/2002WR001571>
- Nimick, D.A., Gammons, C.H., Parker, S.R., 2011. Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review. *Chem. Geol.* 283, 3–17. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.08.017>
- Nödler, K., Tsakiri, M., Aloupi, M., Gatidou, G., Stasinakis, A.S., Licha, T., 2016. Evaluation of polar organic micropollutants as indicators for wastewater-related coastal water quality impairment. *Environ. Pollut.* 211, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.014>
- Nödler, K., Tsakiri, M., Licha, T., 2014. The impact of different proportions of a treated effluent on the biotransformation of selected micro-contaminants in river water microcosms. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 11, 10390–10405. <https://doi.org/10.3390/ijerph111010390>
- Ogrinc, N., Tamše, S., Zavadlav, S., Vrzel, J., Jin, L., 2019. Evaluation of geochemical processes and nitrate pollution sources at the Ljubljansko polje aquifer (Slovenia): A stable isotope perspective. *Sci. Total Environ.* 646, 1588–1600. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.245>
- Old, G.H., Naden, P.S., Granger, S.J., Bilotta, G.S., Brazier, R.E., Macleod, C.J.A., Krueger, T., Bol, R., Hawkins, J.M.B., Haygarth, P., Freer, J., 2012. A novel application of natural fluorescence to understand the sources and transport pathways of pollutants from livestock farming in small headwater catchments. *Sci. Total Environ.* <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.12.013>
- Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., Gin, K.Y.H., 2014. Emerging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle. *Environ. Int.* 71, 46–62. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.05.025>
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Org. Geochem.* [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00124-8)
- Pastén-Zapata, E., Ledesma-Ruiz, R., Harter, T., Ramírez, A.I., Mahlkecht, J., 2014. Assessment of sources and fate of nitrate in shallow groundwater of an agricultural area by using a multi-

- tracer approach. *Sci. Total Environ.* 470–471, 855–864.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.043>
- Paul, M.J., Meyer, J.L., 2001. Streams in the Urban Landscape. *Annu. Rev. Ecol. Syst.* 32, 333–365.  
<https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.32.081501.114040>
- Peeler, K.A., Opsahl, S.P., Chanton, J.P., 2006. Tracking Anthropogenic Inputs Using Caffeine, Indicator Bacteria, and Nutrients in Rural Freshwater and Urban Marine Systems. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7616–7622. <https://doi.org/10.1021/es061213c>
- Pernet-Coudrier, B., 2008. Influence de la matière organique dissoute sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux : cas de la Seine, un milieu sous forte pression urbaine. Université Paris-Est.
- Pernet-Coudrier, B., Clouzot, L., Varrault, G., Tusseau-vuillemin, M.H., Verger, A., Mouchel, J.M., 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere.*  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.05.064>
- Pfeiffer, E., Pavelescu, G., Baker, A., Roman, C., Iojă, C., Savastru, D., 2008. Pollution analysis on the Arges River using fluorescence spectroscopy. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*
- Pickaert, L., Quide, R., 2011. Etude préalable à la mise à jour de l'arrête-cadre interdépartemental sécheresse Nord-Pas-de-Calais : Révision du réseau et des indicateurs sécheresse. Rapport final. BRGM/RP-60625-FR 103.
- Plagnes, V., Bakalowicz, M., 2002. The protection of a karst water resource from the example of the Larzac karst plateau (South of France): A matter of regulations or a matter of process knowledge? *Eng. Geol.* 65, 107–116. [https://doi.org/10.1016/S0013-7952\(01\)00117-X](https://doi.org/10.1016/S0013-7952(01)00117-X)
- PPDB, 2018. University of Hertfordshire Pesticide Properties DataBase.  
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/index.htm>
- Prygiel, E., 2013. Impact des remises en suspension du sédiment liées au trafic fluvial en rivières canalisées sur l'état des masses d'eau : application au bassin Artois-Picardie. Université de Lille.
- Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.L., Pistre, S., Elbaz-Poulichet, F., 2009. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere* 75, 1057–1064.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.01.036>

- Retelletti Brogi, S., Gonnelli, M., Vestri, S., Santinelli, C., 2015. Biophysical processes affecting DOM dynamics at the Arno river mouth (Tyrrhenian Sea). *Biophys. Chem.* <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2014.10.004>
- Richards, S., Paterson, E., Withers, P.J.A., Stutter, M., 2016. Septic tank discharges as multi-pollutant hotspots in catchments. *Sci. Total Environ.* 542, 854–863. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.160>
- Salveti, R., Azzellino, A., Vismara, R., 2006. Diffuse source apportionment of the Po river eutrophying load to the Adriatic sea: Assessment of Lombardy contribution to Po river nutrient load apportionment by means of an integrated modelling approach. *Chemosphere* 65, 2168–2177. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.06.012>
- Santos, E.B.H., Filipe, O.M.S., Duarte, R.M.B.O., Pinto, H., Duarte, A.C., 2001. Fluorescence as a tool for tracing the organic contamination from pulp mill effluents in surface waters. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* [https://doi.org/10.1002/1521-401X\(20017\)28:7<364::AID-AHEH364>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1521-401X(20017)28:7<364::AID-AHEH364>3.0.CO;2-M)
- Schaider, L.A., Ackerman, J.M., Rudel, R.A., 2016. Septic systems as sources of organic wastewater compounds in domestic drinking water wells in a shallow sand and gravel aquifer. *Sci. Total Environ.* 547, 470–481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.12.081>
- Scheurer, M., Storck, F.R., Graf, C., Brauch, H.J., Ruck, W., Lev, O., Lange, F.T., 2011. Correlation of six anthropogenic markers in wastewater, surface water, bank filtrate, and soil aquifer treatment. *J. Environ. Monit.* 13, 966–973. <https://doi.org/10.1039/c0em00701c>
- Scheytt, T.J., Mersmann, P., Heberer, T., 2006. Mobility of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, ibuprofen, and propyphenazone in miscible-displacement experiments. *J. Contam. Hydrol.* 83, 53–69. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.11.002>
- Sear, D.A., Armitage, P.D., Dawson, F.H., 1999. Groundwater dominated rivers. *Hydrol. Process.* 13, 255–276. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1085\(19990228\)13:3<255::AID-HYP737>3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(19990228)13:3<255::AID-HYP737>3.0.CO;2-Y)
- Seiler, R.L., Zaugg, S.D., Thomas, J.M., Howcroft, D.L., 1999. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of waste water contamination in wells. *Ground Water.* <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1999.tb01118.x>
- Shutova, Y., Baker, A., Bridgeman, J., Henderson, R.K., 2014. Spectroscopic characterisation of dissolved organic matter changes in drinking water treatment: From PARAFAC analysis to online monitoring wavelengths. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.053>

- Sigg, L., Behra, P., Stum, W., 2014. Chimie des milieux aquatiques. Dunod.
- Silva, C.P., Lima, D.L.D., Schneider, R.J., Otero, M., Esteves, V.I., 2014. Evaluation of the anthropogenic input of caffeine in surface waters of the north and center of Portugal by ELISA. *Sci. Total Environ.* 479–480, 227–232. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.01.120>
- Smith, V., 2003. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem. *Environ. Sci. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1065/espr2002.12.142>
- SoeS, 2011. Bilan de la présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux sur la période 2007-2009. <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>
- Solomon, R.D.J., Kumar, A., Satheer Santhi, V., 2013. Atrazine biodegradation efficiency, metabolite detection, and trzD gene expression by enrichment bacterial cultures from agricultural soil. *J. Zhejiang Univ. Sci. B* 14, 1162–1172. <https://doi.org/10.1631/jzus.B1300001>
- Sorensen, J.P.R., Lapworth, D.J., Marchant, B.P., Nkhuwa, D.C.W., Pedley, S., Stuart, M.E., Bell, R.A., Chirwa, M., Kabika, J., Liemisa, M., Chibesa, M., 2015. In-situ tryptophan-like fluorescence: A real-time indicator of faecal contamination in drinking water supplies. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.035>
- Sorensen, J.P.R., Sadhu, A., Sampath, G., Sugden, S., Dutta Gupta, S., Lapworth, D.J., Marchant, B.P., Pedley, S., 2016. Are sanitation interventions a threat to drinking water supplies in rural India? An application of tryptophan-like fluorescence. *Water Res.* <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.006>
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., Martin, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H., 2011. Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Tech. Sci. Méthodes* 63–77. <https://doi.org/10.1051/tsm/201101063>
- Spry, D.J., Wiener, J.G., 1991. Metal bioavailability and toxicity to fish in low-alkalinity lakes: A critical review. *Environ. Pollut.* [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(91\)90034-T](https://doi.org/10.1016/0269-7491(91)90034-T)
- Standley, L.J., Kaplan, L.A., Smith, D., 2000. Molecular Tracers of Organic Matter Sources to Surface Water Resources. *Environ. Sci. Technol.* 34, 3124–3130. <https://doi.org/10.1021/es991381n>
- Stedmon, C. a., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis : a tutorial. *Environ. Res.* 6, 572–579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>
- Stedmon, C.A., Markager, S., 2005a. Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1415–



1426. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.5.1415>

Stedmon, C.A., Markager, S., 2005b. Resolving the variability in dissolved organic matter fluorescence in a temperate estuary and its catchment using PARAFAC analysis. *Limnol. Oceanogr.* <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.2.0686>

Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Mar. Chem.* 82, 239–254. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00072-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00072-0)

Sui, Q., Cao, X., Lu, S., Zhao, W., Qiu, Z., Yu, G., 2015. Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: A review. *Emerg. Contam.* 1, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2015.07.001>

Superville, P.-J., Ivanovsky, A., Bhurtun, P., Prygiel, J., Billon, G., 2018. Diel cycles of reduced manganese and their seasonal variability in the Marque River (northern France). *Sci. Total Environ.* 624, 918–925. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.189>

Takada, H., Satoh, F., Bothner, M.H., Tripp, B.W., Johnson, C.G., Farrington, J.W., 1997. Anthropogenic Molecular Markers: Tools to Identify the Sources and Transport Pathways of Pollutants. *ACS Symp. Ser.* 671, 178–195. <https://doi.org/doi:10.1021/bk-1997-0671.ch012>

Taylor, R.G., Scanlon, B., Döll, P., Rodell, M., Van Beek, R., Wada, Y., Longuevergne, L., Leblanc, M., Famiglietti, J.S., Edmunds, M., Konikow, L., Green, T.R., Chen, J., Taniguchi, M., Bierkens, M.F.P., Macdonald, A., Fan, Y., Maxwell, R.M., Yechieli, Y., Gurdak, J.J., Allen, D.M., Shamsudduha, M., Hiscock, K., Yeh, P.J.F., Holman, I., Treidel, H., 2013. Ground water and climate change. *Nat. Clim. Chang.* 3, 322–329. <https://doi.org/10.1038/nclimate1744>

Ternes, T., Bonerz, M., Schmidt, T., 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *J. Chromatogr. A* 938, 175–185. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)01205-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)01205-5)

Thorpe, C.L., Lloyd, J.R., Law, G.T.W., Burke, I.T., Shaw, S., Bryan, N.D., Morris, K., 2012. Strontium sorption and precipitation behaviour during bioreduction in nitrate impacted sediments. *Chem. Geol.* 306–307, 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.03.001>

Tissier, C., Morvan, C., Bocquené, G., James, A., 2005. Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) : Fiches de synthèse, Rapport IFREMER.

Van Doorslaer, X., Dewulf, J., Van Langenhove, H., Demeestere, K., 2014. Fluoroquinolone antibiotics: An emerging class of environmental micropollutants. *Sci. Total Environ.* 500–501, 250–269.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.075>

- Van Stempvoort, D.R., Roy, J.W., Brown, S.J., Bickerton, G., 2011. Artificial sweeteners as potential tracers in groundwater in urban environments. *J. Hydrol.* 401, 126–133. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.02.013>
- Van Vliet, M.T.H., Zwolsman, J.J.G., 2008. Impact of summer droughts on the water quality of the Meuse river. *J. Hydrol.* 353, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.01.001>
- Verplanck, P.L., Taylor, H.E., Nordstrom, D.K., Barber, L.B., 2005. Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent Boulder Creek, Colorado. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6923–6929. <https://doi.org/10.1021/es048456u>
- Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G.A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 24, 845–868. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006>
- Wade, A.J., Palmer-Felgate, E.J., Halliday, S.J., Skeffington, R.A., Loewenthal, M., Jarvie, H.P., Bowes, M.J., Greenway, G.M., Haswell, S.J., Bell, I.M., Joly, E., Fallatah, A., Neal, C., Williams, R.J., Gozzard, E., Newman, J.R., 2012. Hydrochemical processes in lowland rivers: Insights from in situ, high-resolution monitoring. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 16, 4323–4342. <https://doi.org/10.5194/hess-16-4323-2012>
- Waggott, A., 1969. An investigation of the potential problem of increasing boron concentrations in rivers and water courses. *Water Res.* 3, 749–765. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(69\)90039-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(69)90039-6)
- Wallace, S.H., Shaw, S., Morris, K., Small, J.S., Fuller, A.J., Burke, I.T., 2012. Effect of groundwater pH and ionic strength on strontium sorption in aquifer sediments: Implications for <sup>90</sup>Sr mobility at contaminated nuclear sites. *Appl. Geochemistry* 27, 1482–1491. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.04.007>
- Whitehead, P.G., Wilby, R.L., Battarbee, R.W., Kernan, M., Wade, A.J., 2009. A review of the potential impacts of climate change on surface water quality. *Hydrol. Sci. J.* 54, 101–121. <https://doi.org/10.1623/hysj.54.1.101>
- Wickland, K.P., Neff, J.C., Aiken, G.R., Aiken, G.R., 2007. Dissolved Organic Carbon in Alaskan Boreal Forest: Sources, Chemical Characteristics, and Biodegradability. *Source Ecosyst. Ecosyst.* 10, 1323–1340. <https://doi.org/10.1007/S10021-007-9101-4>
- Wittmer, I.K., Bader, H.P., Scheidegger, R., Singer, H., Lück, A., Hanke, I., Carlsson, C., Stamm, C.,

2010. Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters. *Water Res.* 44, 2850–2862. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.030>
- Ya, M., Wu, Y., Li, Y., Wang, X., 2017. Anthropogenic organochlorine compounds as potential tracers for regional water masses: A case study of estuarine plume, coastal eddy, wind-driven upwelling and long-range warm current. *Chemosphere* 170, 75–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.010>
- Yamashita, Y., Tanoue, E., 2003. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids. *Mar. Chem.* 82, 255–271. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(03\)00073-2](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(03)00073-2)
- Yang, Y., Ok, Y.S., Kim, K.H., Kwon, E.E., Tsang, Y.F., 2017. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Sci. Total Environ.* 596–597, 303–320. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.102>
- Yuan, Y., Ding, S., Wang, Y., Zhang, L., Ren, M., Zhang, C., 2018. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. *Anal. Chim. Acta* 1031, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.067>
- Zgheib, S., 2009. Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire. Ecole des Ponts ParisTech.
- Zhang, H., Davison, W., 1999. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. *Anal. Chim. Acta* 398, 329–340. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00458-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00458-4)
- Zhang, H., Davison, W., 1995. Performance characteristics of Diffusion Gradients in Thin Films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* 67, 3391–3400. <https://doi.org/10.1021/ac00115a005>
- Zhang, H., Zhou, X., Wang, L., Wang, W., Xu, J., 2018. Concentrations and potential health risks of strontium in drinking water from Xi'an, Northwest China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 164, 181–188. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.08.017>
- Zhang, Y., Geißen, S.U., Gal, C., 2008. Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>
- Zhao, H., 2011. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. Université du Sud Toulon Var.

Zsolnay, Á., 2003. Dissolved organic matter: Artefacts, definitions, and functions. *Geoderma* 113, 187–209. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00361-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00361-0)

## **Annexes**

---



## Annexes I

Tableau 31 : Liste des points de prélèvement sur la Selle Rivière

Code Lille 1	Code AEAP	Localisation	Longitude	Latitude	Commentaires
1	S1	Molain	3°32'15.4230" E	50°2'8.2158" N	Source
2	PL 1	Saint Souplet	3°32'13.2608" E	50°3'23.3413" N	
3	PL 2	Les Essarts	3°31'36.3227" E	50°5'7.1844" N	Affluent
	PL 3	Cateau-Cambrésis	3°31'44.9486" E	50°5'22.6489" N	Aval confluence Essarts/Selle
	PL 4	Cateau-Cambrésis	3°32'25.9325" E	50°6'4.4014" N	Pont Fourneau
	PL 5	Cateau-Cambrésis	3°32'30.0757" E	50°6'29.4851" N	Amont STEU
	PL 6	Cateau-Cambrésis	3°32'48.3839" E	50°6'52.6619" N	Aval STEU
4	PL 7	Richemont	3°32'47.2920" E	50°7'9.3918" N	Affluent
5	PL 8	Montay	3°32'31.6576" E	50°7'12.8255" N	
6	PL 9	Neuvilly	3°30'55.0138" E	50°8'26.7266" N	
	PL 10	Neuvilly	3°30'17.1544" E	50°8'35.6168" N	Site RCS
7	PL 11	Amont Solesmes	3°29'28.3214" E	50°10'25.1778" N	
8	PL 12	Aval Solesmes	3°28'57.0464" E	50°11'24.7031" N	
9		Saulzoir	3°26'06.5" E	50°14'53.6" N	Sortie de STEU
10		Amont Haspres	3°25'03.1" E	50°15'20.1" N	
11		Noyelles sur Selle	3°23'34.2"E	50°16'55.4"N	Sortie de STEU
12	PL 13	Amont Douchy les Mines	3°23'24.7132" E	50°17'11.2848" N	
	PL 14	Douchy les Mines	3°23'10.4226" E	50°18'57.0701" N	Aval, Station RCO
13		Aval Douchy les Mines	3°23'19.3"E	50°19'01.7"N	Amont confluence Selle/Escaut

## Annexes II

Tableau 32 : Caractéristiques des évènements pluvieux à Saint Souplet et Neuville

	N° évènement pluvieux	Date de début de l'évènement pluvieux	Date de fin de l'évènement pluvieux	Durée	% augmentation par rapport au débit de base
<b>Saint Souplet</b>	1	27/05/2016	28/05/2016	08h20min	22
	4	11/06/2016	12/06/2016	07h50min	59
	5	15/06/2016	16/06/2016	16h40min	37
	6	23/06/2016	24/06/2016	25h20min	170
	8	01/07/2016	02/07/2016	08h50min	21
<b>Neuvilly</b>	1	27/05/2016	28/05/2016	08h20min	22
	2	30/05/2016	31/05/2016	32h10min	69
	3	01/06/2016	02/06/2016	08h50min	29
	5	15/06/2016	16/06/2016	16h40min	42
	6	23/06/2016	24/06/2016	25h20min	341
	7	30/06/2016	01/07/2016	18h10min	69
	9	13/07/2016	14/07/2016	19h40min	43



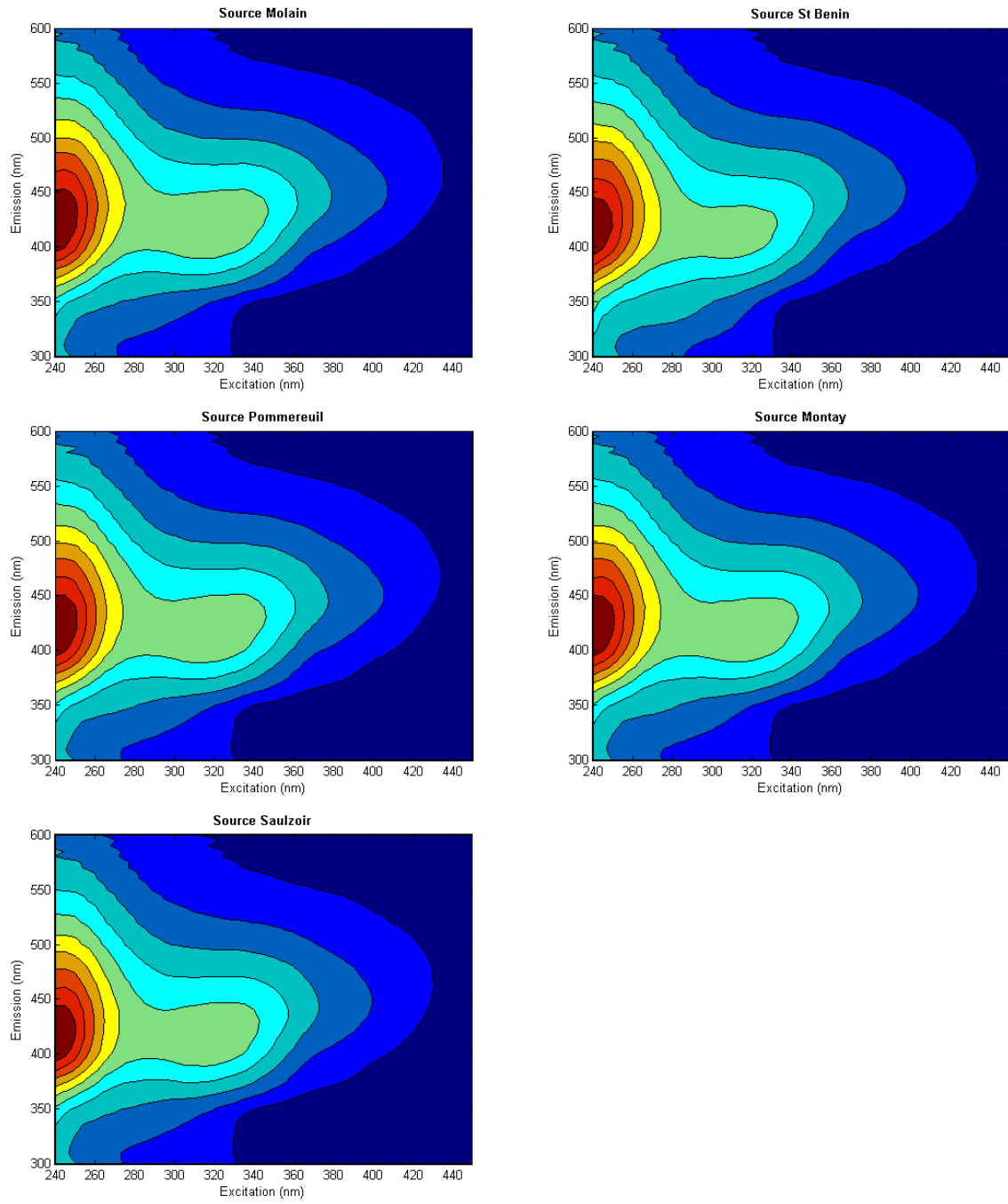


Figure 63 : MEEF des différentes sources d'eaux souterraines sur la Selle Rivière.





## Résumé

La Selle Rivière, cours d'eau non canalisé du bassin Artois-Picardie est considérée par l'Agence de l'Eau comme une masse d'eau prioritaire dont la qualité est à améliorer. L'objet de ce travail a été d'étudier le comportement spatio-temporel de plusieurs substances déclassantes ou non, avec des échelles de temps allant du prélèvement ponctuel à la mesure haute fréquence, en passant par des échantillonneurs passifs intégrateurs. Nous nous sommes intéressés à plusieurs traceurs de la contamination urbaine, agricole et industrielle, au travers des nitrates, des phosphates, des éléments traces métalliques, de certains produits phytosanitaires et pharmaceutiques, et de la matière organique dissoute. Dans un premier temps, nous avons confirmé que la Selle est principalement alimentée par les eaux souterraines riches en nitrates, avec des teneurs résiduelles en atrazine qui se retrouvent dans le cours d'eau à des concentrations similaires. Par ailleurs, le bassin versant étant très agricole dans sa partie amont et avec des îlots urbains plutôt localisés en aval, quelques pesticides et médicaments sont retrouvés à l'état d'ultra-traces par temps sec, et des teneurs en phosphates souvent supérieures à 0,2 mg L<sup>-1</sup>. Les métaux sont peu présents dans le cours d'eau malgré des teneurs pouvant être élevées en sortie de stations d'épuration (notamment Gd et Zn) car les débits des stations représentent des apports mineurs. La mesure haute fréquence a permis de préciser des problèmes de qualité d'eau par temps de pluie avec des lessivages de sols, et des pics importants mais limités dans le temps en phosphore et carbone organique alors que l'on observe une dilution des nitrates. La composition de la matière organique étudiée par spectroscopie de fluorescence a permis de caractériser la signature spectrale de différents types d'eau (souterraine, de surface et effluent de station d'épuration) et de différencier les apports allochtones des apports autochtones. Enfin, ces résultats permettent de discuter qualitativement les futurs effets du changement climatique à l'échelle régionale sur l'évolution de la qualité de la Selle Rivière.

**Mots clés :** rivière, géochimie, matière organique dissoute, contaminants, échantillonneurs passifs, mesure haute fréquence.

---

## Abstract

The River Selle is a non-channelised stream in the Artois-Picardy basin and is considered as a priority waterbody by the Artois-Picardy Water Agency. The aim of this work was to study the spatio-temporal behaviour of several substances at different time scales, ranging from low-frequency (grab sampling, passive samplers) to high-frequency monitoring. More specifically, tracers of pollution reflecting urban, agricultural and industrial contamination (nitrates, phosphates, trace metal elements, pesticides, pharmaceutical residues, dissolved organic matter) were investigated. We confirmed that the River Selle is mainly fed by a nitrate-rich groundwater. Besides, the nitrates and atrazine concentrations in the river water were similar to those found in the groundwater. At the upstream of the river, the land-use is mainly dominated by agriculture whereas most of the urban islets are located at the downstream of the river. Consequently, during dry weather, ultra-trace concentrations of some pesticides and pharmaceutical residues were recorded and phosphate levels often exceeded 0.2 mg L<sup>-1</sup>. Due to the minor flow input of the wastewater treatment plants into the river, metallic contamination in the River Selle (particularly Gd and Zn) is quite low despite the high concentrations measured in wastewater effluents. Water quality issues during storm events were identified by high-frequency monitoring. Significant but time-limited peaks in phosphorus and organic carbon were observed, while nitrates were diluted. The composition of dissolved organic matter was studied by fluorescence spectroscopy. The spectral signature of different types of water (groundwater, surface water and wastewater effluents) was characterised as well as the origins of this organic matter (autochthonous vs allochthonous). Finally, these results enable to discuss qualitatively the future effects of climate change at a regional scale on the evolution of the water quality of the River Selle.

**Keywords:** river, geochemistry, dissolved organic matter, contaminants, passive samplers, high-frequency monitoring.