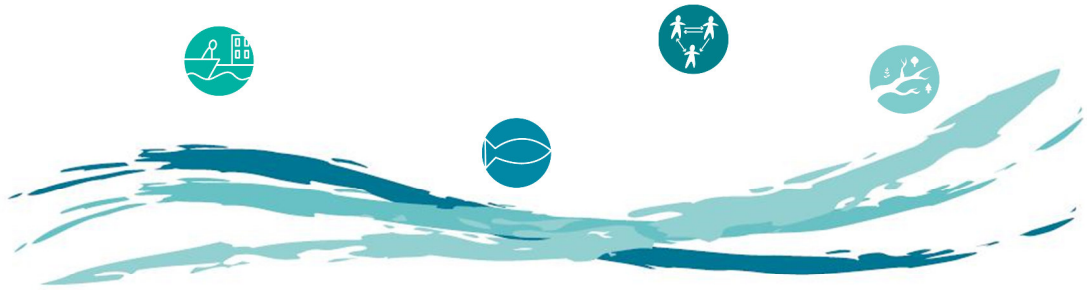
Programme PIREN-Seine

Rapport de synthèse 2011-2015

Volume 3

“Biogéochimie de l’axe fluvial”

Direction et secrétariat :
UMR CNRS 7619 Metis
Université P&M Curie
Tour 56, 3e étage, boite 105
4, place Jussieu
75252 Paris cedex 05



Sommaire général

« Biogéochimie de l'axe fluvial » : Introduction **2**

Fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire : rôle des processus benthiques et abiotiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore **7**

Evolution des blooms algaux en Seine et réduction des apports ponctuels en phosphore **33**

Dynamique des nitrites dans la Seine **56**

La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants **84**

Apports croisés des mesures hautes fréquence pour le monitoring de la qualité de l'eau, le calcul d'indicateurs de métabolisme et la modélisation du fonctionnement trophique de la Seine à l'aval de Paris **130**

Virus entériques humains en Île-de-France **172**

« Biogéochimie de l'axe fluvial[1] » : Introduction

Alexis Groleau[1], Gilles Varrault[2], Josette Garnier[3], Anniet Laverman[3], Nicolas Flipo[4], Jean-Marie Mouchel[3]

[1] Laboratoire de Géochimie des Eaux. Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, IPGP, UMR 7154, CNRS, F-75205 Paris, France.
[2] LEESU, UPEC, UPEMLV, ENPC, AgroParisTech, UMR MA 102
[3] METIS, UPMC, EPHE, CNRS, UMR 7619
[4] Centre de Géosciences. Systèmes Hydrologiques et Réservoirs. Mines ParisTech. 35, rue Saint-Honoré. 77305 Fontainebleau
* *groleau@ipgp.fr*

1. Le contexte en Seine et l'approche de l'axe BAF

La vallée fluviale de la Seine, de la confluence avec la Marne à l'entrée de l'estuaire à Poses, est un écosystème à la fois très sollicité et profondément affecté par les activités humaines. L'intensité et la spécialisation de l'agriculture du bassin amont d'une part, les rejets des 12 millions d'habitants de l'agglomération parisienne d'autre part, conditionnent largement le fonctionnement de ce système, dont on attend par ailleurs un certain nombre de services, comme la fourniture d'eau potable, l'évacuation des eaux usées, la navigation, le maintien d'une faune aquatique diversifiée.

Depuis une douzaine d'années, une amélioration spectaculaire du traitement des eaux usées parisiennes a été menée grâce à la dynamique créée par la mise en place de la directive cadre européenne sur l'eau conduisant à une profonde modification des cycles de l'azote et du phosphore dans la Seine fluviale en particulier. Les stations d'épuration (STEPs) retiennent aujourd'hui 80 % du phosphore des rejets urbains, ce qui conduit à limiter largement la charge de la Seine en cet élément. Le traitement de l'azote en STEPs, plus récent, par nitrification et dénitrification impact peu la dynamique de croissance phytoplanctonique. En Seine, l'azote n'est pas limitant du fait de son apport diffus dominant par l'agriculture. En revanche ces nouveaux processus de traitements implantés en STEPs, affectent significativement le cycle de l'azote à l'aval de Paris.

La finalité de cet axe de recherche BAF dans la phase 6 du PIREN-Seine vise à représenter, qualifier, et quantifier le fonctionnement de l'écosystème Seine à l'aide d'une approche couplant mesures et modélisations. Le domaine géographique d'intérêt est centré principalement sur l'aval immédiat de Paris et son agglomération.

L'enjeu majeur de BAF est d'augmenter le potentiel des différentes actions menées en son sein, en les reliant à l'aide de la modélisation. Ces liens interviennent dans les deux directions. Il n'est plus question uniquement de mesurer pour modéliser, car désormais avec les nouvelles connaissances produites par les observations quantitatives et qualitatives, l'interprétation des mesures ne peut se passer de la modélisation.

[1] En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :
Groleau A. et al., (2016) – « Biogéochimie de l'axe fluvial » : Introduction générale. Dans « Biogéochimie de l'axe fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

2. La modélisation mathématique change de statut[2]

La démarche de modélisation dans l'axe BAF permet de dresser un bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine sur 220 km, entre l'agglomération parisienne et l'entrée de l'estuaire, en quantifiant l'effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de carbone et de nutriments dans le milieu. Certains processus représentés dans l'outil de modélisation hydro-biogéochimique PROSE ont été re-conceptualisés ou re-calibrés dans PROSE, de nouveaux processus ont été intégrés. Ces améliorations ont permis une meilleure représentation des flux de matières en suspension, des dynamiques du phosphore réactif dissous, de la production et de la consommation de nitrite par nitrification et des dynamiques algales. Pour cela, différentes méthodes ont été employées : la calibration numérique, l'utilisation directe de résultats expérimentaux, l'extrapolation de résultats de couplage entre manipulations en laboratoire et modélisation biogéochimique, ou encore l'analyse de mesures haute fréquence in-situ.

Les flux hydro-sédimentaires sont quantifiés pour ces 220 km de Seine, une étude renforcée s'adresse à l'effet du rejet de la STEP Seine Aval sur la composition des sédiments. Les flux de carbone, le métabolisme global du fleuve, les flux d'azote et de phosphore ont pu être évalués en amont et en aval de la STEP Seine Aval. La part des processus pélagiques et benthiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore est également déterminée. La quantification des flux liés aux différents processus biogéochimiques permet d'évaluer le rôle des processus biotiques et abiotiques dans les cycles des éléments nutritifs fortement influencés par les processus hydro-sédimentaires, comme le phosphore. La part des processus biotiques et abiotiques dans le contrôle des dynamiques du phosphore réactif dissous est évaluée à l'échelle pluri-annuelle et à l'échelle d'évènements fortement transitoires, comme des blooms algaux.

Les travaux ont fonctionnés comme un pivot fédérateur des actions menées dans cet axe. ProSe a permis d'expliquer des résultats d'observations, pour lesquels la complexité de l'écosystème Seine nécessite un tel outil performant, afin de déconvoluer les différents signaux biogéochimiques. De manière symétrique, ProSe a pu être très significativement amélioré grâce aux observations de natures diverses menées dans les blocs constitutifs de l'axe.

Grâce à cette double approche mesure/modèle, une première estimation du fonctionnement moyen du système Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire quantifie une hétérotrophie en basses eaux comme en hautes eaux. Le système constitue donc une source de gaz à effet de serre à l'atmosphère. Le compartiment benthique compte pour un tiers de ce métabolisme.

En perspective, le couplage de PROSE avec un modèle permettant d'estimer les échanges entre eaux souterraines et eaux de surface, permettra d'améliorer notre connaissance de l'effet des interactions au niveau de l'interface nappe-rivière sur le fonctionnement biogéochimique du milieu. Cette zone est le siège d'échanges de flux d'eau entre la rivière et la nappe, de nutriments et de matière organique. Elle est colonisée par des organismes benthiques et joue un rôle majeur sur le métabolisme de la rivière. Trop de lacunes dans les connaissances persistent dans la compréhension du rôle de cette zone hyporhéique sur le métabolisme global de la rivière. Cette question majeure sera adressée pour la phase 7.

[2] Vilmin L. et al., (2016). - Fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire : rôle des processus benthiques et abiotiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore. Dans "Biogéochimie de l'Axe Fluvial", PIREN Seine, Rapport de synthèse 2011-2015.

3. L'évolution des concentrations en phosphore dissous impacte la croissance du phytoplancton[3]

De nouveaux paramètres d'adsorption des phosphates ont été expérimentalement mesurés. Leurs grandeurs caractéristiques montrent que le phosphore s'adsorbe plus vite sur les particules que lors de la précédente détermination en 2007, par conséquent sa disponibilité biogéochimique a diminué. Ces nouveaux paramètres améliorent la représentation des blooms par la modélisation, dans leur intensité. Dans ce contexte environnemental en évolution, les interactions biologiques ont nécessairement évolué, par exemple, une augmentation du développement de la végétation benthique (périphyton, macrophyte) non prise en compte dans le modèle et susceptible d'être un compétiteur au phytoplancton.

Avec des concentrations en ortho-phosphates proches de la limitation dans les secteurs amont, une modélisation de la dynamique des blooms algaux à l'échelle de tout le bassin versant reste parfois difficile avec les outils mécanistiques développés. Ceux-ci ne pouvant pas tenir compte en permanence des adaptations des multiples espèces à ces nouvelles conditions.

Dans ce contexte de limitation par le phosphore il serait bientôt nécessaire de prendre en compte des quotas cellulaires de phosphore. Ceci afin de représenter les processus de mise en réserve du phosphore en condition de stress nutritionnel qui sont signalés.

A l'issue de cette phase 6, une avancée significative consistera en la prise en compte d'une représentation spécifique du phosphore issu des effluents. Ceci pour différencier les paramètres d'adsorption démontrés être plus élevés que ceux déterminés à l'amont et l'aval dans la Marne et la Seine. C'est ce type d'approche qui a d'ailleurs été utilisée au cours de cette phase 6 dans le bloc de la dynamique des nitrites. L'un des messages de perspective, est qu'avec la tendance générale européenne de diminution en nutriments, liée à l'amélioration des traitements en stations d'épuration, les réponses écologiques d'une oligotrophisation (« deseutrophisation ») en rivière vont devoir être étudiées finement, puisqu'elles sont à ce jour très mal connues.

4. La problématique actuelle des nitrites, des approches novatrices pour un compartiment clé[4]

L'accumulation de nitrite dans les milieux aquatiques est un problème environnemental majeur en raison de leur forte toxicité. De fortes concentrations en nitrite sont observées dans les eaux de la Seine en aval de l'agglomération parisienne, et persistent sur plusieurs dizaines de kilomètres en aval, à des niveaux de concentrations dépassant le critère de bon état écologique des eaux. Pendant la phase 6, un suivi des concentrations en nitrite le long de la Seine en Île de France, ainsi que dans les rejets de la station d'épuration Seine Aval montrent, qu'elles augmentent fortement après les rejets de Seine Aval. Ce flux de nitrite conduit à une très faible variation des concentrations sur plus de 40 km à l'aval.

L'étude des cinétiques et des vitesses in situ de production et consommation de nitrite, a été réalisée en couplant expérimentation en réacteur et modélisation des résultats qui en sont issus. Ces cinétiques s'avèrent peu différentes quel que soit la localisation et la saison, ce qui contribue à la persistance de nitrite observée dans les eaux de la Seine.

En été, les sédiments prélevés par carottage, agissent comme des puits de nitrite. Cependant ils montrent une forte sensibilité à l'oxygénation, et peuvent devenir source de nitrite sur des périodes transitoires. La

[3] Grouz N. et al., (2016) – Evolution des blooms algaux en Seine et réduction des apports ponctuels en phosphore. Dans « Biogéochimie de l'Axe Fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

[4] Laverman A. et al., (2016) – Dynamique des nitrites dans la Seine. Dans « Biogéochimie de l'Axe Fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

nécéssité de quantifier le rôle des vases fluides, soumises à des alternances de conditions oxiques et anoxiques, rend indispensable la cartographie de la répartition spatiale des sédiments compacts et vases fluides. La phase 7 à venir devra se saisir de cette question essentielle.

Les abondances de différentes communautés microbiennes (bactéries, archées, nitrifiantes, dénitrifiantes, et autres) ont été determinées par PCR quantitative. Cette approche révèle que le taux d'oxydation des nitrites peut être lié à une activité mixotrophe des batéries, ou à une inhibition de la réaction dans l'eau de la Seine.

Afin de tracer l'origine des nitrites, une approche isotopique novatrice en conditions de dénitrification montre qu'il existe un fractionnement de l'azote associé à la réduction du nitrite. La poursuite de ces travaux portant sur la biogéochimie isotopique au cours du processus de nitrification permettra de déterminer et de quantifier l'origine du nitrite in situ.

5. La diversité fonctionnelle de la matière organique dissoute modifie sa capacité d'association avec les métaux dissous[5]

Ces travaux de recherche ont pu déterminer les sources de matière organique, dans les zones peu urbanisées situées en amont de la Seine, de la Marne et de l'Oise et estimer leur variabilité spatio-temporelle. Ces sources de matière organique dissoute sont multiples: autochtone naturelle, provenant du biote présent dans le milieu (algues, bactéries, macrophytes) ; allochtone naturelle, issue des sols allochtones anthropiques ; rejets urbains domestiques et industriels. La proportion du carbone organique dissous (COD) selon ces différentes sources varie avec la saison et la nature du bassin versant.

La complexation des métaux traces par la matière organique dissoute (MOD) dans les milieux aquatiques récepteurs est modélisable selon deux familles des site de complexation (faible et forte affinités). Pour les effluents traités de station d'épuration, un troisième site de complexation de très forte affinité doit être ajouté. Cette troisième famille de sites est due aux groupements fonctionnels présents dans la fraction hydrophile des effluents de station d'épuration. Les concentrations molaires de ces sites complexants de très forte affinité sont faibles, légèrement inférieures à la micromole par litre dans les effluents. Cela étant, ils ont un impact environnemental fort pour les métaux dissous. A l'amont de l'agglomération et en basses eaux, pour l'exemple du cuivre, les concentrations de l'espèce libre modélisées sont deux à quatre fois supérieures à celles de l'aval de l'agglomération. Cette diminution du cuivre libre à la traversée de l'agglomération est due justement à cette matière organique dissoute fortement complexante issue des rejets de STEP.

La biodisponibilité du cuivre est la plus forte pour la MOD présente dans les rejets de STEP, et celle à l'aval de l'agglomération. La MOD d'origine urbaine influe très significativement la spéciation et la biodisponibilité des métaux. Ce type de MOD doit être absolument pris en compte pour modéliser la spéciation et la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les milieux récepteurs soumis à ce type de forte pression urbaine.

[5] Varrault G. et al. (2016) – La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants. Dans « Biogéochimie de l'Axe Fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

6. La Biogéochimie Haute Résolution produit de nouvelles connaissances sur le fonctionnement de l'écosystème[6]

Les travaux réalisés au cours de la phase 6 du PIREN Seine ont conduit à mettre en place un système d'observation des paramètres de qualité de l'eau en suivant une nouvelle approche. L'installation d'un réseau de stations automatisées mesurant à fréquence quinze minutes un ensemble de descripteurs de l'état écologique du fleuve à l'aval de Paris a constitué l'étape primordiale. Celle-ci a fourni des délivrables de différents types :architecture matérielle, implantation géographique, exploitation du réseau, définitions de méthodologies de contrôle de qualité des mesures, conception de l'outil de réception des données, de mise en base, de qualification et de visualisation.

Les efforts menés sur la mesure de la chlorophylle-a par capteurs attribuent aux données de fluorescence le statut d'estimateur robuste des biomasses des différentes classes d'algues présentes dans l'écosystème, sur le plan qualitatif et quantitatif. L'une des conséquences de ces mesures a été de modifier la paramétrisation du modèle ProSe pour la représentation de la biomasse chlorophyllienne. Cinq années continues à haute fréquence permettent de valider le très bon fonctionnement de l'outil CarboSeine, et de visualiser les variations interannuelles qui affectent l'écosystème Seine à l'aval immédiat de l'agglomération Parisienne.

La méthodologie d'exploitation des séries temporelles haute fréquence développée constitue une approche robuste pour le calcul d'indicateurs journaliers du métabolisme de l'écosystème. Sur une échelle annuelle, l'hétérotrophie domine ; résultat identiques aux travaux de modélisation ProSe. La variabilité inter journalière du fonctionnement trophique reste néanmoins forte. A l'échelle journalière, le métabolisme de la Seine s'avère très sensible aux périodes de temps de pluie dans le sens de l'hétérotrophie. Le processus d'échange eau-atmosphère est identifié comme déterminant, une juste détermination des flux d'O_2 et de CO_2 à l'interface eau-atmosphère devient un enjeu important. Ceci est indispensable à la modélisation de ces flux à l'échelle du bassin, pour laquelle la phase 7 va inscrire une action d'envergure.

Le couplage des simulations et des mesures de la chlorophylle a haute fréquence montrent l'importance d'une bonne description de la condition limite amont. Une mauvaise estimation de la condition limite amont peut se répercuter sur les concentrations simulées tout au long du domaine. La simulation de la croissance de la biomasse phytoplanctonique et du métabolisme du fleuve a fait l'objet d'avancées très significatives grâce à la synergie entre mesures haute fréquence et modélisation. L'exploitation optimale de cette approche reste à construire, et dépend en premier lieu de l'extension spatiale d'un réseau de mesure de type CarboSeine.

Dans cet esprit le PIREN Seine est associé au contrat de plan interrégional État-Régions (CPIER) consacré à la Vallée de la Seine, couvrant la période 2015-2020. « La stratégie d'ensemble est déclinée autour de trois axes principaux : concilier environnement et développement, valoriser les flux et les déplacements et permettre l'émergence d'une économie plus innovante. ». Ainsi le réseau CarboSeine est inclus dans la réponse coordonnée par le GIP Seine aval à ce CPIER. Les équipes du PIREN Seine ont participé à la co-construction du projet baptisé PHRESQUES, en valorisant le réseau CarboSeine dans ce cadre ambitieux du développement de la vallée de Seine.

L'amélioration des technologies d'instrumentation a modifié les méthodologies de recherches. La mesure haute fréquence change les approches, il n'est plus question seulement de mesurer pour modéliser, mais aussi de modéliser pour interpréter les mesures. L'aller-retour mesures-modèles et les constantes de temps des processus dans l'écosystème fluvial impliquent d'observer à haute fréquence et en continu sur un domaine spatial étendu.

[6] Groleau A. et al. (2016) – Apports croisés des mesures hautes fréquence pour le monitoring de la qualité de l'eau, le calcul d'indicateurs de métabolisme et la modélisation du fonctionnement trophique de la Seine à l'aval de Paris. Dans « Biogéochimie de l'Axe Fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

Fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire : rôle des processus benthiques et abiotiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore*

Lauriane Vilmin[1,2], Nejla Grouz[2], Nicolas Escoffier[3], Mélanie Raimonet[2], Gilles Billen[2], Chantal de Fouquet[1], Josette Garnier[2], Alexis Groleau[3], Anniet Laverman[2], Jean-Marie Mouchel[2], Michel Poulin[1], Vincent Rocher[4], Nicolas Flipo[1,*]

[1] Centre de Géosciences, Mines ParisTech, PSL Research University, 77 305 Fontainebleau
[2] UMR 7619 METIS, CNRS/UPMC , BP 105, Tour 56-55, Etage 4, 4 Place Jussieu, 75005 Paris
[3] IPGP UMR 7154, Université Paris Diderot, Laboratoire de Géochimie des Eaux, 75205 Paris Cedex 13
[4] SIAAP, Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes, France
* Contact :lauriane.vilmin@gmail.com, nicolas.flipo@mines-paristech.fr

Sommaire

1 Introduction 7

2 Modélisation de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire pour la période 2007-2012 8

3 Bilan pluri-annuel des flux de sédiments en Seine 11

4 Bilan carbone de la Seine de l'entrée de l'agglomération parisienne à l'estuaire 15

5 Effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de nutriments 19

6 Effet des processus biotiques et abiotiques sur les flux de nutriments 25

7 Synthèse sur le fonctionnement moyen du système pour 2007-2012 27

8 Conclusion et perspectives 28

1 Introduction

La Seine à l'aval de l'agglomération parisienne constitue un site privilégié pour l'étude du devenir des nutriments et du métabolisme d'un fleuve. La qualité de l'eau y est fortement affectée par les activités anthropiques, notamment du fait des rejets de stations d'épuration (STEPs) et des déversements d'orage (DOs). Le but des travaux présentés dans cette synthèse est de dresser un bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'entrée de l'estuaire en quantifiant l'effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de carbone et de nutriments dans le milieu.

Ce travail est réalisé en tirant parti de l'outil de modélisation hydro-biogéochimique PROSE. Au cours de la phase 6 du PIREN Seine, certains processus ont été intégrés, re-conceptualisés ou re-calibrés dans PROSE

*Pour citer cet article : L. Vilmin, N. Grouz, N. Escoffier, M. Raimonet, G. Billen, C. de Fouquet, J. Garnier, A. Groleau, A. Laverman, J-M. Mouchel, M. Poulin, V. Rocher, N. Flipo (2016), Fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire : rôle des processus benthiques et abiotiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore. Dans "Biogéochimie de l'axe fluvial", PIREN Seine, Rapport de synthèse 2011-2015

afin de mieux représenter les mécanismes à l'œuvre dans le milieu, suite notamment aux évolutions du réseau hydrographique de la Seine et au réaménagement de la STEP Seine Aval en 2007. Ces améliorations ont permis une meilleure représentation des flux de matières en suspension (MES) (Vilmin et al., 2015b), des dynamiques du phosphore réactif dissous (PRD) (Vilmin et al., 2015a), de la production et de la consommation de nitrite (NO_2^-) par nitrification (Raimonet et al., 2015) et des dynamiques algales (Groleau et al., 2014). Pour cela, différentes méthodes on été employées : la calibration numérique (Vilmin et al., 2015b), l'utilisation directe de résultats expérimentaux (Vilmin et al., 2015a), l'extrapolation de résultats de couplage entre manipulations en laboratoire et modélisation biogéochimique (Raimonet et al., 2015), ou encore l'analyse de mesures haute fréquence in-situ (Groleau et al., 2014).

L'ensemble de ces travaux de fond permet de dresser, avec ProSe, le bilan du fonctionnement biogéochimique du fleuve le long d'un tronçon de 220 km entre l'agglomération parisienne et l'estuaire (Vilmin, 2014). Le fonctionnement biogéochimique est caractérisé pour la période 2007-2012, en amont et en aval du rejet de la STEP Seine Aval, pour différentes conditions hydrologiques (basses et hautes eaux). Grâce à la re-conceptualisation et à la re-calibration des processus hydro-sédimentaires, le modèle permet d'estimer le taux d'accumulation de particules dans le lit de la Seine. L'impact des processus physiques (hydro-sédimentaires) et des échanges entre colonne d'eau et benthos sur les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore en Seine et sur les flux exportés à l'estuaire est quantifié.

En un premier lieu, l'accent est porté sur les dynamiques sédimentaires, qui jouent un rôle majeur dans le fonctionnement biogéochimique des systèmes aquatiques (Golterman et al., 1983; Walling, 2005; Bilotta and Brazier, 2008). Les flux hydro-sédimentaires sont quantifiés pour l'ensemble du domaine simulé et l'effet du rejet de la STEP Seine Aval sur la composition des sédiments est étudié. Grâce à des bilans, les flux de carbone, le métabolisme global du fleuve, ainsi que les flux d'azote et de phosphore sont ensuite déterminés en amont et en aval de la STEP Seine Aval. La part des processus pélagiques et benthiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore est quantifiée. Enfin, la quantification des flux liés aux différents processus biogéochimiques permet d'évaluer le rôle des processus biotiques et abiotiques dans les cycles des éléments nutritifs fortement influencés par les processus hydro-sédimentaires, comme le phosphore. La part des processus biotiques et abiotiques dans le contrôle des dynamiques du PRD est évaluée à l'échelle pluri-annuelle et à l'échelle d'évènements fortement transitoires, comme des blooms algaux.

Cette synthèse est un extrait de Vilmin (2014).

2 Modélisation de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire pour la période 2007-2012

2.1 Modèle hydro-biogéochimique

Le fonctionnement du milieu est simulé avec le modèle PROSE (Even, 1995; Even et al., 1998, 2007; Flipo et al., 2004, 2007). PROSE permet de simuler la réponse hydro-biogéochimique d'un système aquatique soumis à différentes pressions anthropiques pour une période pluri-annuelle et à pas de temps fin (10 min). Il est constitué de trois modules : un module hydrodynamique, un module de transport et un module biogéochimique, basé sur le modèle RIVE (Billen et al., 1994; Garnier et al., 1995).

Le module biogéochimique permet de simuler les processus liés aux cycles du carbone, des nutriments associés et de l'oxygène dissous (Fig. 1) dans les différents compartiments de la rivière (colonne d'eau, sédiments ou périphyton) ainsi que les échanges dissous et particulaires entre ces compartiments (Flipo et al., 2004). Les espèces vivantes impliquées dans les différents cycles biogéochimiques, comme le phytoplancton, les bactéries

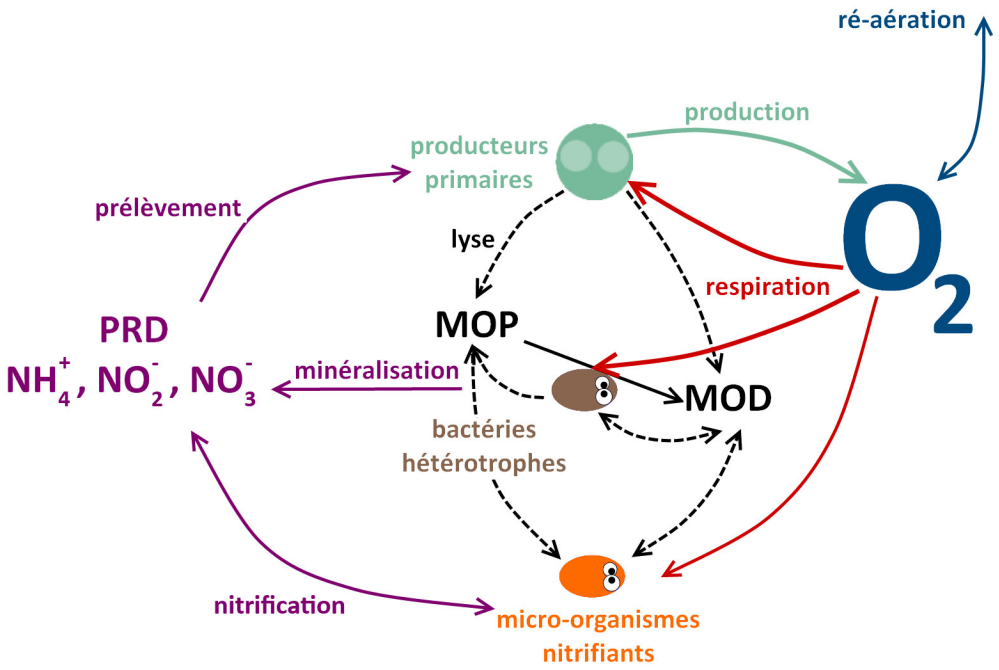


FIGURE 1 – Schéma conceptuel simplifié de RIVE

hétérotrophes, ou encore les micro-organismes nitrifiants, sont explicitement représentées. La matière organique détritique est répartie en six fractions : trois fractions dissoutes (MOD) et trois fractions particulaires (MOP). Pour chacun de ces deux types de matière organique détritique (MOD et MOP) sont représentées une fraction réfractaire (non biodégradable), une fraction modérément biodégradable et une fraction fortement biodégradable, définies par leurs taux de dégradation.

2.2 Linéaire simulé

La réseau modélisé s'étend de l'amont de l'agglomération parisienne jusqu'à Poses, à l'entrée de l'estuaire fluvial de la Seine (Fig. 2). La Seine est simulée sur environ 220 km, entre Choisy-le-Roi et Poses. Un tronçon de 25 km de la Marne est également simulé, entre Neuilly-sur-Marne et sa confluence avec la Seine. Ce domaine est situé en aval des grandes plaines agricoles du bassin de la Seine. Les apports diffus sont principalement issus des bassins versants amont, qui reçoivent les eaux ruisselées de ces grandes plaines. Dans le modèle, ces apports diffus sont contenus dans les conditions limite amont. La partie amont de la zone d'étude est constituée par l'agglomération parisienne, qui exerce une pression constante sur le milieu, notamment *via* les rejets de STEPs et les DOs. Cinq STEPs majeures, gérées par le SIAAP sont localisées dans l'agglomération parisienne, et notamment celle de Seine Aval, à 70 km à l'aval de Paris, dont la capacité de traitement de 1 700 000 m^3 (Rocher et al., 2011) en fait la plus importante d'Europe. Lors de certains épisodes pluvieux, le réseau unitaire de transport des eaux usées peut déborder dans le fleuve au niveau de plus de 200 DOs (Even et al., 2004). 150 de ces DOs sont simulés en tant que condition limite du modèle. Le ruissellement urbain non collecté par les réseaux d'eaux usées est négligé (Némery et al., 2005). Quatre affluents sont pris en compte dans le modèle : l'Oise, la Mauldre, la Vaucouleurs et l'Epte. L'Oise se jette dans la Seine 62 km à l'aval de Paris. Son débit constitue un quart du débit total s'écoulant à Poses. 13 ouvrages hydrauliques sont aussi représentés (Fig. 2). Leur fonctionnement est représenté par des cotes d'eau constantes (correspondant aux retenues d'eau normales) ou par des lois de déversement en surverse ou en

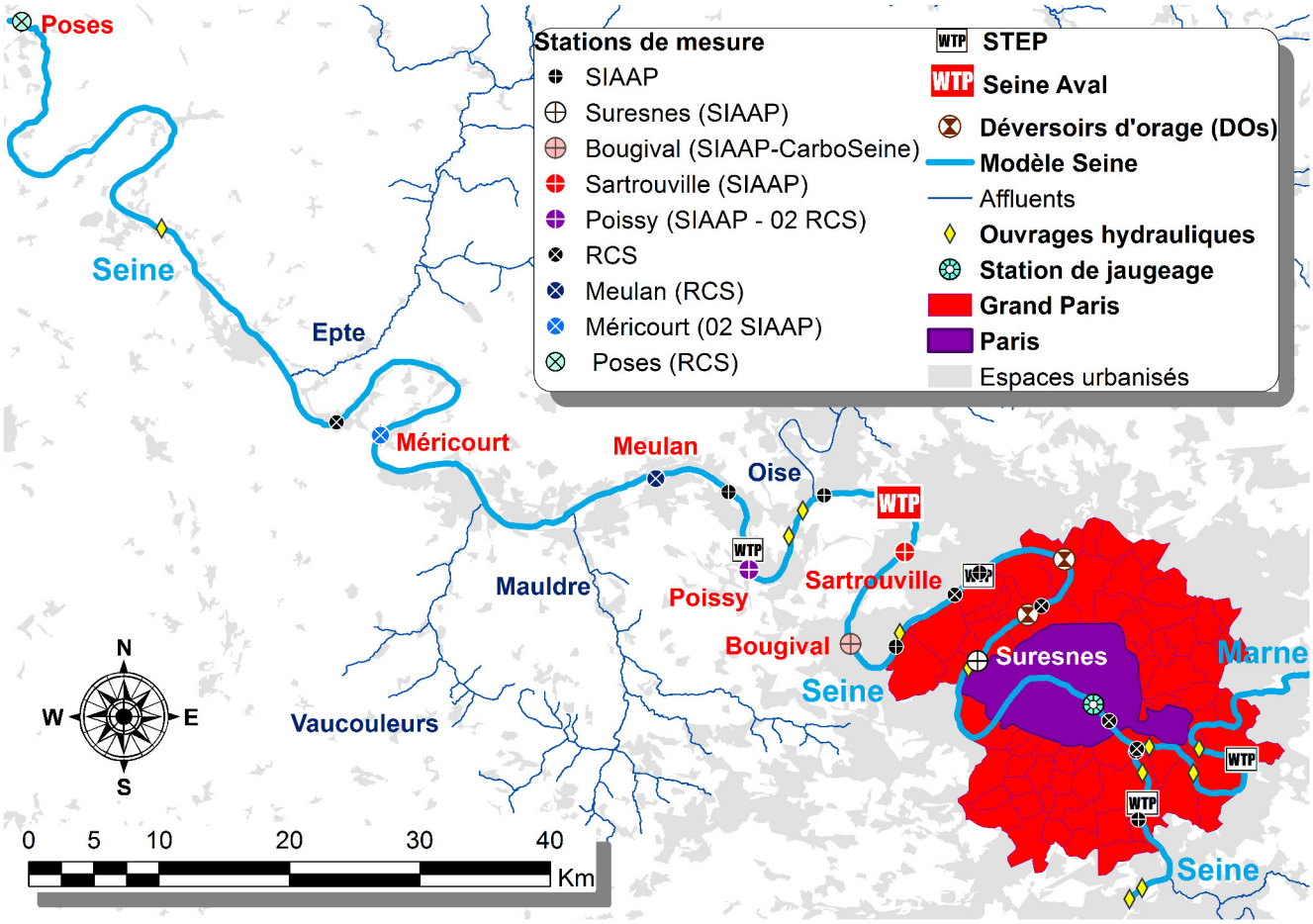


FIGURE 2 – Domaine simulé

sousverse (Lencastre, 1966).

En raison des enjeux de gestion, de nombreuses données de suivi de la qualité de l'eau sont disponibles aux différentes stations de mesure (Fig. 2). La richesse de ces données a permis d'améliorer et de valider à différentes échelles temporelles la simulation de nombreuses variables résultant des processus biogéochimiques à l'œuvre dans le milieu (Vilmin et al., 2015b,a; Raimonet et al., 2015; Groleau et al., 2014).

2.3 Période d'étude et prise en compte des conditions hydrologiques

La période d'étude couvre 6 années, de janvier 2007 à décembre 2012, après la mise en place récente de nouvelles technologies de traitement dans les STEPs de l'agglomération. Pendant cette période les débits journaliers moyens de la Seine et de la Marne aux limites amont du domaine simulé sont respectivement de 188 $m^3 \cdot s^{-1}$ et 94 $m^3 \cdot s^{-1}$. L'Oise a un débit journalier moyen de 107 $m^3 \cdot s^{-1}$ au niveau de sa confluence avec la Seine. Bien que présentant une tendance plus sèche par rapport aux deux derniers cycles hydrologiques inter-annuels de la Seine (1979-1995 et 1996-2012), liés à l'Oscillation Nord-Atlantique (Massei et al., 2010), la période 2007-2012 est suffisamment contrastée pour permettre d'étudier le fonctionnement hydro-biogéochimique de la Seine pour des périodes de basses eaux et de hautes eaux.

Nous faisons l'hypothèse que la Seine présente un fonctionnement différent pendant les périodes d'étiage et pendant celles de forts débits. Cette hypothèses est cohérente avec les résultats de Meybeck and Moatar (2012),

qui montrent que les relations entre les concentrations en rivière et le débit diffèrent entre les conditions de basses eaux et de hautes eaux. Le bilan du fonctionnement biogéochimique de la Seine est dressé pour ces deux types de conditions hydrologiques. Sont considérées comme périodes de basses eaux celles durant lesquelles le débit à Austerlitz est inférieur au débit médian sur 2007-2012 de 205 $m^3 \cdot s^{-1}$($Q < Q_{50}$, où Q et Q_{50} sont les débits journalier et médian sur la période 2007-2012 à la station de mesure d'Austerlitz). Quand $Q \geq Q_{50}$, on considère être en période de hautes eaux.

3 Bilan pluri-annuel des flux de sédiments en Seine

3.1 Flux de MES au sein du domaine simulé

Les dynamiques des MES dans la colonne d'eau étant bien reprosuites par le modèle pour des pas de temps hebdomadaires à pluri-annuels (Vilmin et al., 2015b), les flux entrant, sortant, ainsi que les différents flux liés aux processus hydro-sédimentaires dans la colonne d'eau sont supposés correctement décrits par le modèle.

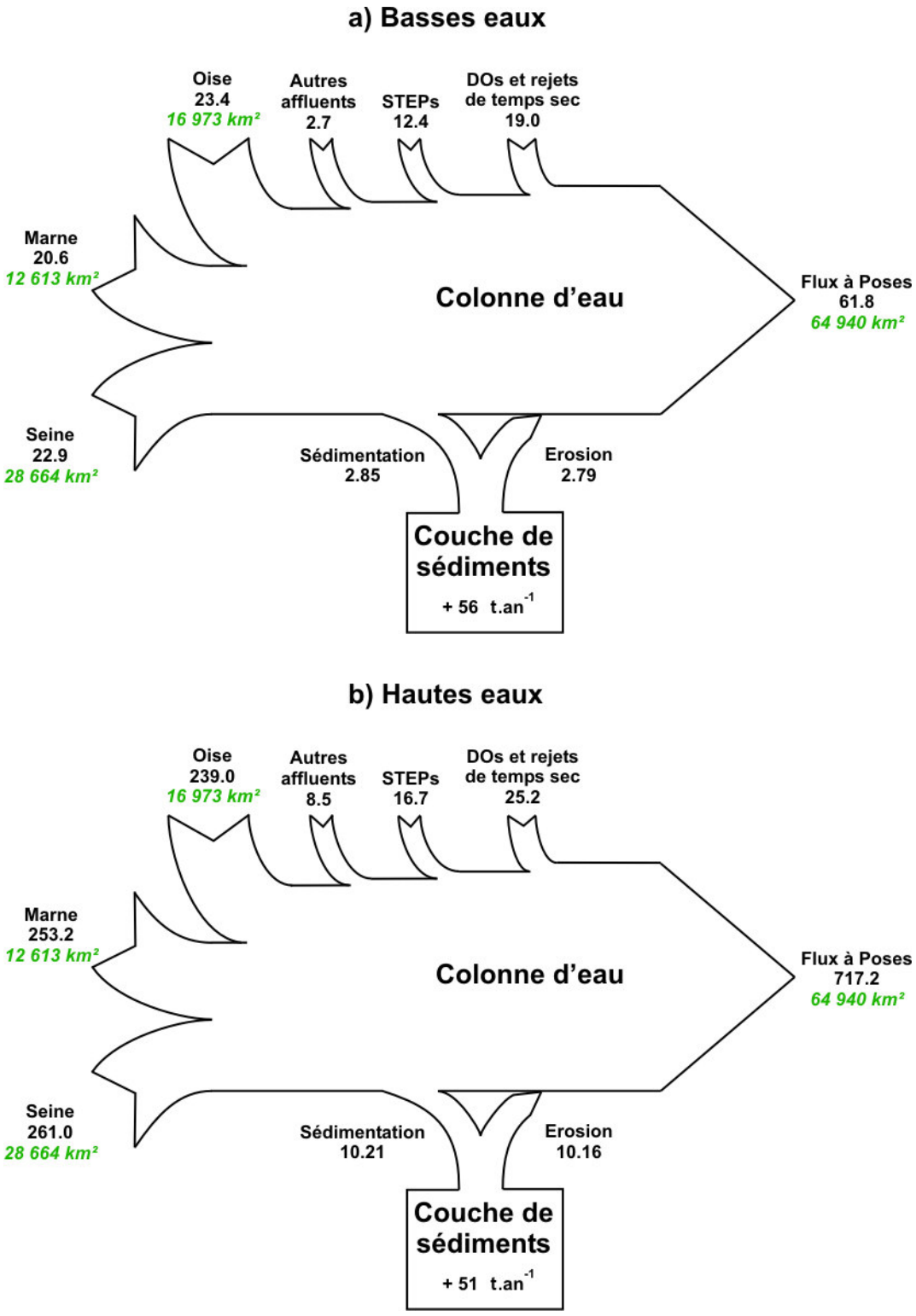


FIGURE 3 – Flux de MES sur la période 2007-2012 en 10^3 t·an^{-1} a) en basses eaux et b) en hautes eaux. Pour une estimation des flux moyens annuels, il suffit de moyenner les flux en basses eaux et en hautes eaux.

La charge spécifique moyenne en MES pour 2007-2012 en Seine augmente le long du tronçon simulé, de 4.96 $t{\cdot}an^{-1}{\cdot}km^{-2}$ à la limite amont du modèle à 6.00 $t{\cdot}an^{-1}{\cdot}km^{-2}$ à l'amont de l'estuaire à Poses (Fig. 3), ce qui est légèrement plus faible que les valeurs estimées par Meybeck et al. (1998) et Delmas et al. (2009, 2012). Malgré l'importance des flux de MES d'origine anthropique (5 % du flux total entrant dans le système en période de hautes eaux et 30 % en période de basses eaux), le changement dans la charge spécifique de la Seine est surtout dû aux flux transportés par la Marne et l'Oise, aussi bien en période de basses eaux (Fig. 3 a) qu'en période de hautes eaux (Fig. 3 b). Les charges sédimentaires spécifiques de la Marne et de l'Oise au niveau de leurs confluences avec la Seine sont en effet significativement plus fortes que celle de la Seine au point amont du domaine simulé (10.85 $t{\cdot}an^{-1}{\cdot}km^{-2}$ et 7.73 $t{\cdot}an^{-1}{\cdot}km^{-2}$ respectivement).

Les flux simulés de sédimentation et d'érosion sont plus de 3.5 fois plus forts en période de hautes eaux qu'en période de basses eaux (Fig. 3). Cependant, aussi bien pour les périodes de hautes eaux que pour les périodes de basses eaux, ces deux flux sont quasiment égaux et l'accumulation simulée reste quasiment inchangée (56 $t{\cdot}an^{-1}$ en basses eaux et 51 $t{\cdot}an^{-1}$ en hautes eaux). Cette accumulation représente moins de 0.6 ‰ du flux total de MES qui transite au sein du domaine simulé.

3.2 Composition des sédiments le long du domaine simulé

La charge spécifique totale de la Seine entre Paris et l'estuaire est peu affectée par les rejets anthropiques. Un rejet comme celui de la STEP Seine Aval peut cependant induire des modifications dans la composition des sédiments, notamment en période de basses eaux, lorsque la charge spécifique du fleuve est faible.

En période de hautes eaux, la STEP Seine Aval a très peu d'impact sur la composition des sédiments (Fig. 4 c et d). La composition des MES dans la colonne d'eau est très proche de celle des sédiments accumulés sur le lit de la rivière, composés à 90 % de particules minérales. En période de basses eaux, la proportion de MES organiques est plus élevée, proche des 30 % en amont de la STEP Seine Aval (Fig. 4 a). Le rejet de la STEP Seine Aval entraîne une augmentation de la proportion de matière organique dans les MES totales de la colonne d'eau d'environ 10 % (Fig. 4 b). Enfin, la composition des sédiments accumulés dans le lit du cours d'eau est constante quelles que soient les conditions hydrologiques, et n'est pas modifiée par le rejet de la STEP Seine Aval. Ces sédiments sont composés de 90 % de particules minérales.

Ces différences dans la composition des sédiments en amont et en aval de la STEP Seine Aval en période de basses eaux peuvent entraîner des différences dans le fonctionnement biogéochimique du fleuve. La plus grande proportion de producteurs primaires et de bactéries hétérotrophes en aval du rejet peut entraîner des modifications dans le métabolisme du système (plus forte production primaire, plus forte respiration algale, mais aussi plus forts flux de minéralisation et respiration hétérotrophe lorsque ces espèces algales meurent). Les différences entre les flux biogéochimiques dans la colonne d'eau entre l'amont et l'aval de la STEP peuvent aussi se traduire par des différences dans les échanges entre compartiments pélagique et benthique et donc des différences de fonctionnement dans le compartiment benthique. Nous nous proposons d'établir ces bilans dans les prochaines sections.

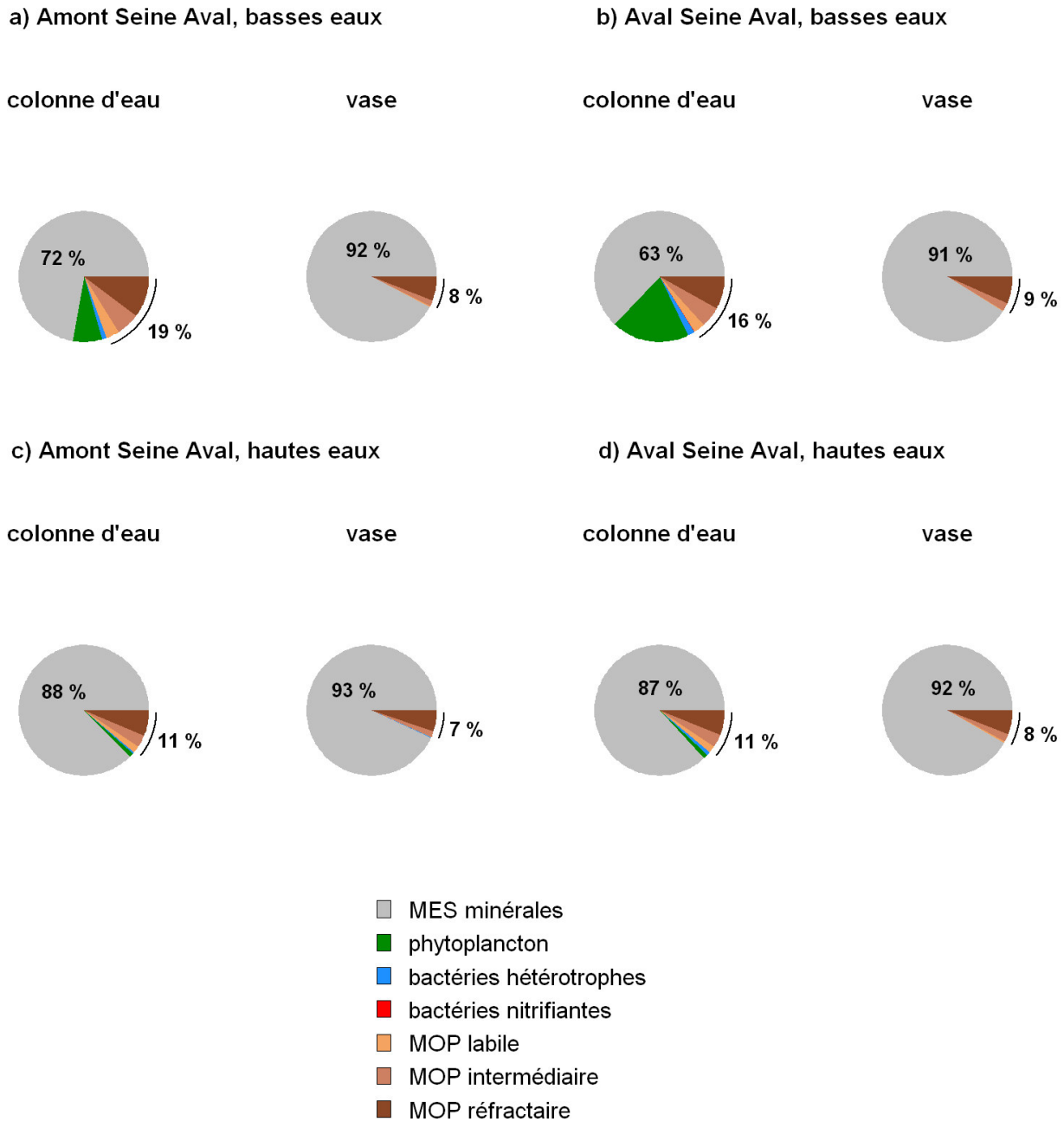


FIGURE 4 – Composition des MES simulées a) à l'amont de la STEP Seine Aval, en basses eaux, b) à l'aval de la STEP Seine Aval en basses eaux, c) en amont de la STEP Seine Aval en hautes eaux et d) en aval de la STEP Seine Aval en hautes eaux

4 Bilan carbone de la Seine de l'entrée de l'agglomération parisienne à l'estuaire

Le carbone organique en Seine est principalement présent sous forme dissoute (Fig. 5, Fig. 6 et Tab. 1). Le flux de carbone organique dissous (COD) à l'estuaire représente en effet plus de 70 % de l'export total de carbone organique. 75 % de cet export de COD à l'estuaire a lieu pendant les périodes de hautes eaux. Tandis que le rejet de Seine Aval représente une part importante (un tiers) des apports en COD au milieu en période de basses eaux, il ne représente que 10 % des apports en hautes eaux.

Le réacteur Seine agit comme un puits (différence entre export à l'estuaire et somme des apports négative) ou une source (différence entre export à l'estuaire et somme des apports positive) pour les différentes formes de carbone du milieu. La différence entre les flux exportés à l'estuaire et les apports amont et ponctuels peut s'expliquer par les différents processus biogéochimiques ayant lieu dans la colonne d'eau ou la couche sédimentaire. En moyenne pour la période 2007-2012, le système Seine agit comme un puits de COD, de carbone organique particulaire détritique (COP_{det}) et de bactéries, et comme une source de producteurs primaires.

En basses eaux, le système est en moyenne hétérotrophe, avec une émission nette de carbone sous forme de CO_2 de 0.21 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$ en amont de la STEP Seine Aval et de 0.12 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$ en aval (Fig. 5). Le système Seine constitue donc un apport de gaz à effet de serre à l'atmosphère. La production primaire est plus intense en aval du rejet de STEP, en raison de la plus forte biomasse phytoplanctonique. La production primaire, qui est de 0.43 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$ en amont de Seine Aval, est en effet plus que doublée en aval du rejet (0.98 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$). Le système Seine agit comme un puits de matière organique détritique (COD et COP_{det}, cf. Tab. 1). En amont comme en aval de Seine Aval, une grande quantité de MOP est accumulée dans la couche sédimentaire, où elle est ensuite minéralisée par les bactéries hétérotrophes. Cette hydrolyse de la MOP dans la couche sédimentaire est plus forte de quasiment un ordre de grandeur dans la couche sédimentaire que dans la colonne d'eau. La MOD de la couche sédimentaire, dont le flux de production par hydrolyse de la MOP est supérieur d'un ordre de grandeur au flux de consommation par les bactéries hétérotrophes, est relarguée vers la colonne d'eau. Les flux benthiques contribuent significativement au bilan total de carbone. La respiration benthique, liée à la dégradation de la matière organique dissoute par les bactéries hétérotrophes, représente environ 30 % de la respiration ecosystémique totale, aussi bien en amont qu'en aval du rejet de Seine Aval.

En hautes eaux, le système présente également un fonctionnement hétérotrophe (Fig. 6). Le flux d'émission net de carbone sous forme de CO_2 en amont de Seine Aval est peu différent du flux d'émission en basses eaux (0.24 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$). En aval de Seine Aval, la respiration ecosystémique est beaucoup plus importante et le flux d'émission net de carbone est quasiment triplé (0.70 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$). Cette forte respiration est surtout liée à la présence de fortes biomasses hétérotrophes, aussi bien dans la colonne d'eau (0.43 $tC{\cdot}km^{-2}$ contre 0.17 $tC{\cdot}km^{-2}$ en amont de la STEP) que dans la couche sédimentaire (0.30 $tC{\cdot}km^{-2}$ contre 0.06 $tC{\cdot}km^{-2}$ en amont de la STEP), et aux grandes quantité de substrat (MOD) présentes dans le milieu. Cette augmentation de biomasse hétérotrophe est principalement due au rejet, les flux de croissance et de mortalité des bactéries étant équivalents en aval de la STEP. La MOP a tendance a être accumulée dans la couche sédimentaire en aval de la STEP, tandis qu'elle a tendance a être remobilisée par l'écoulement en amont. Cette accumulation entraîne une augmentation des flux d'hydrolyse de la MOP dans la couche sédimentaire (0.28 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$ contre 0.10 $tC{\cdot}j^{-1}{\cdot}km^{-2}$ en amont) et une forte respiration benthique. La respiration benthique représente 38 % de la respiration ecosystémique totale en aval de Seine Aval, et 23 % en amont. Contrairement aux périodes de basses eaux, la MOD a tendance à être pompée par le compartiment benthique pour les besoins de croissance des bactéries hétérotrophes en situation de hautes eaux.

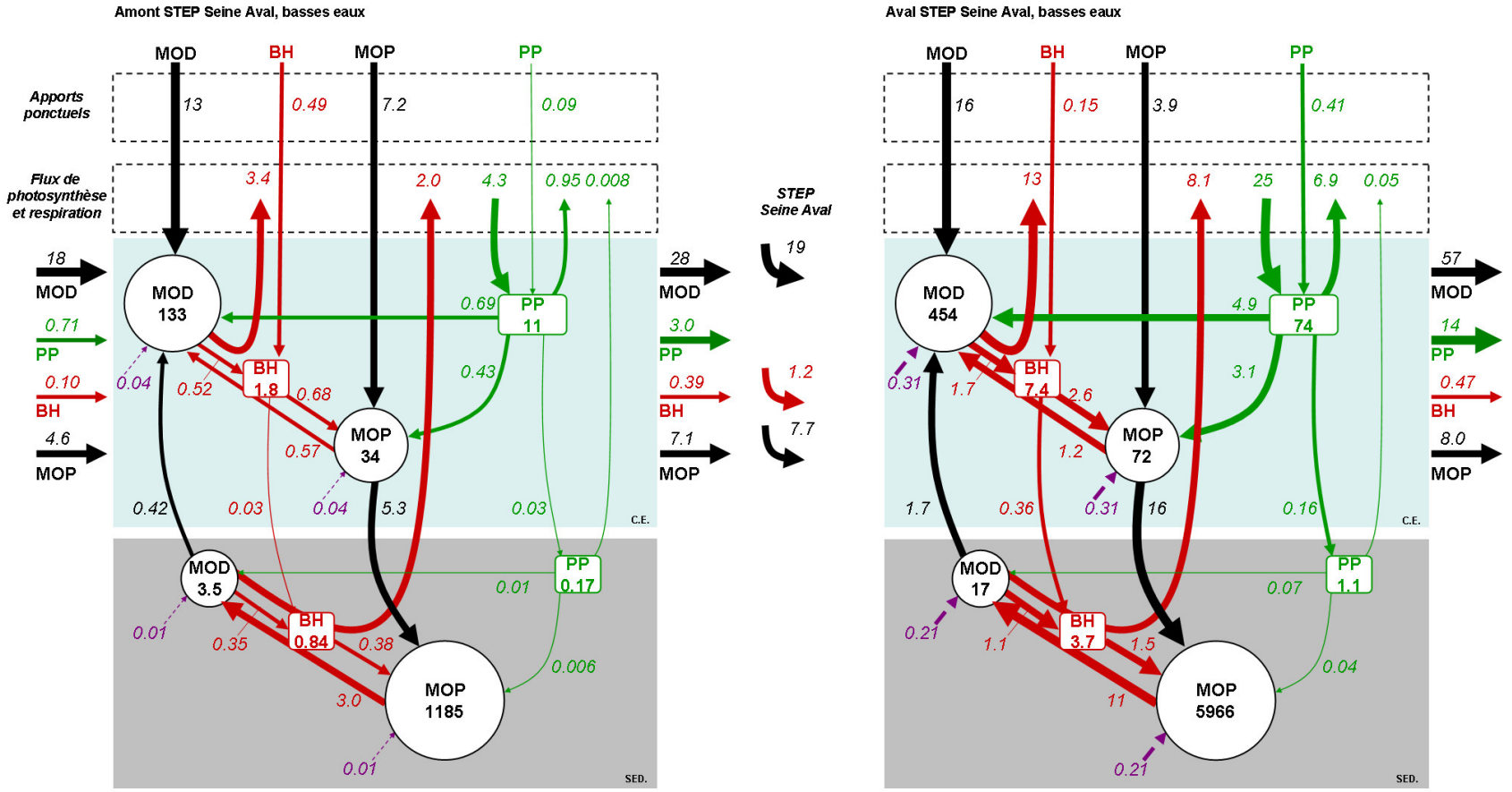


FIGURE 5 – Masses (tC) et flux (tC·j^{-1}) de carbone dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, en basses eaux. Surface du fond : $1.00 \cdot 10^7$ m^2 en amont de la STEP Seine Aval et $2.56 \cdot 10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. Les flèches violettes en pointillés correspondent aux flux de mortalité des bactéries nitrifiantes. MOD=matière organique dissoute, MOP=matière organique particulaire détritique, PP=producteurs primaires, BH=bactéries hétérotrophes. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

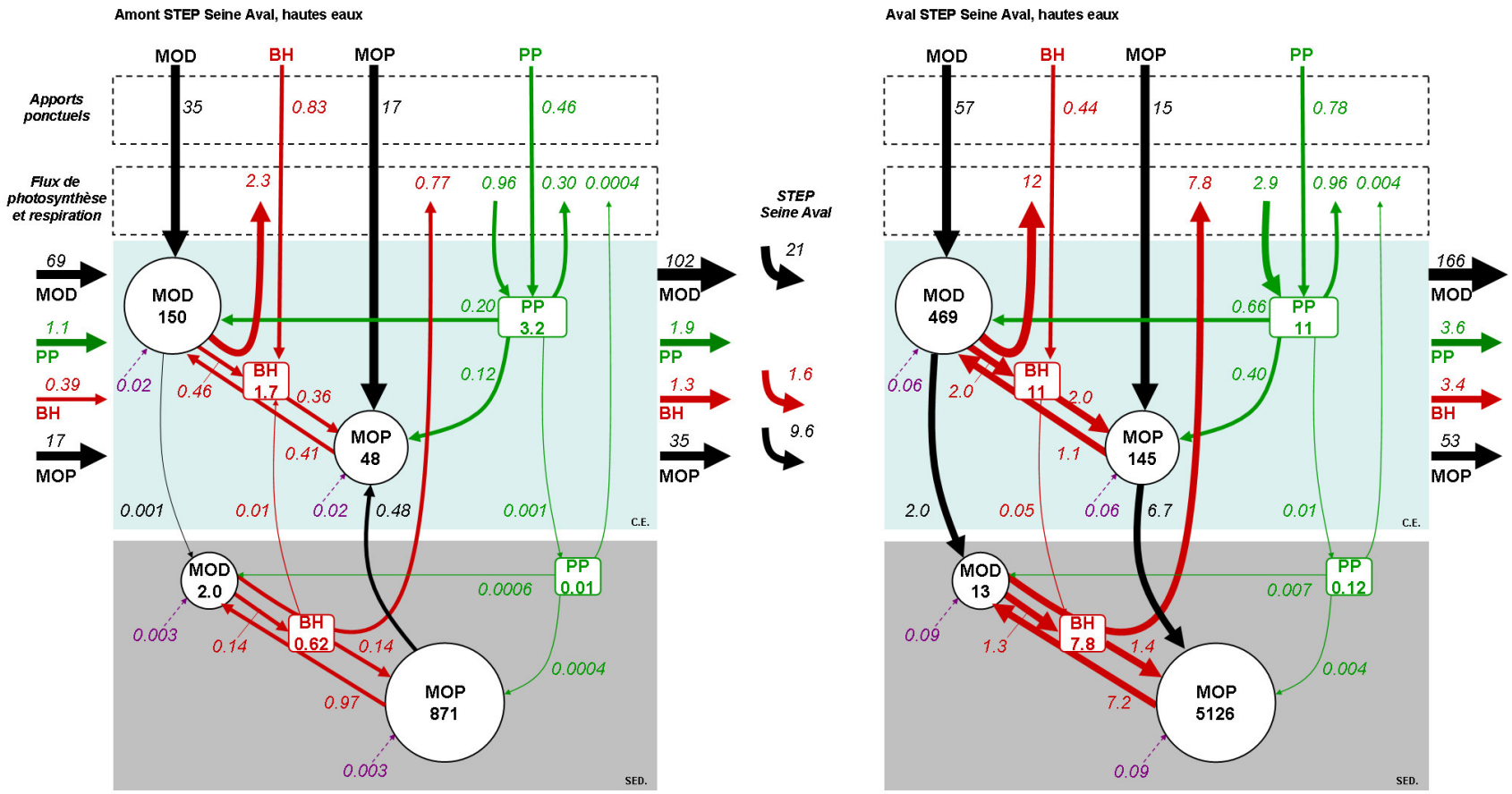


FIGURE 6 – Masses (tC) et flux ($tC \cdot j^{-1}$) de carbone dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, en hautes eaux. Surface du fond : $1.00 \cdot 10^7$ m^2 en amont de la STEP Seine Aval et $2.56 \cdot 10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. Les flèches violettes en pointillés correspondent aux flux de mortalité des bactéries nitrifiantes. MOD=matière organique dissoute, MOP=matière organique particulaire, PP=producteurs primaires, BH=bactéries hétérotrophes. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

TABLE 1 – Flux de carbone (en $tC \cdot j^{-1}$) entrants et sortants, flux liés aux processus pélagiques et benthiques en amont et en aval de Seine Aval. COD=carbone organique dissous, $COP_{det.}$=carbone organique particulaire détritique, PP=producteurs primaires, BH=bactéries hétérotrophes. $\Delta\Phi$=différence entre le flux sortant et la somme des flux entrants, am.=en amont de Seine Aval, av.=en aval de Seine Aval, Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire, SAV=Seine Aval.

	Basses eaux				Hautes eaux				Moyenne			
Flux	COD	$COP_{det.}$	PP	BH	COD	$COP_{det.}$	PP	BH	COD	$COP_{det.}$	PP	BH
Flux amont	18.27	4.57	0.71	0.10	68.82	17.20	1.13	0.39	43.49	10.87	0.92	0.24
Apports am.	12.67	7.23	0.09	0.49	35.25	17.13	0.46	0.82	23.94	12.17	0.27	0.65
SAV	19.21	7.73	0.00	1.22	20.76	9.59	0.00	1.59	20.16	8.88	0.00	1.44
Apports av.	16.43	3.94	0.41	0.15	57.15	14.59	0.78	0.44	36.57	9.03	0.60	0.25
$\sum$ Flux entrants	66.58	23.47	1.22	1.96	181.98	58.52	2.37	3.23	124.15	40.95	1.79	2.60
Flux sortant	57.23	7.97	13.76	0.47	165.76	53.42	3.63	3.43	111.38	30.64	8.71	1.95
$\Delta\Phi$	-9.35	-15.50	12.54	-1.49	-16.21	-5.10	1.26	0.20	-12.77	-10.31	6.91	-0.65
Procs. C.E. am.	-2.72	0.50	2.24	-0.16	-2.21	0.05	0.34	0.10	-2.46	0.28	1.29	-0.03
Procs. SED. am.	0.42	-5.31	-0.03	-0.03	0.00	0.48	0.00	0.01	0.21	-2.42	-0.01	-0.01
Procs. C.E. av.	-8.37	4.58	10.53	-0.88	-11.88	1.39	0.91	0.06	-10.13	2.99	5.73	-0.41
Procs. SED. av.	1.68	-15.86	-0.16	-0.36	-1.98	-6.66	-0.01	-0.05	-0.15	-11.27	-0.09	-0.21

En basses eaux comme en hautes eaux, le système a un fonctionnement moyen hétérotrophe (Fig. 5 et Fig. 6). À l'aval du rejet de Seine Aval, la productivité primaire en période de basses eaux et la forte respiration ecosystémique (dont 38 % sont liés à la respiration benthique) en période de hautes eaux sont plus importantes. Les flux d'hydrolyse de la matière organique dans le compartiment benthique sont plus intenses que dans la colonne d'eau. Ils conditionnent les flux de MOD à l'interface eau-sédiments et l'export de MOD à l'estuaire. La respiration des organismes hétérotrophes benthiques impliqués dans les processus d'hydrolyse représente en moyenne entre 23 % (en hautes eaux en amont de Seine Aval) et 38 % (en hautes eaux en aval de Seine Aval) de la respiration ecosystémique totale. Cette forte contribution du compartiment benthique à la respiration ecosystémique totale a été quantifiée numériquement ou par la mesure lors d'études antérieures : Ingendahl et al. (2009) montrent que 6 à 14 % de la respiration écosystémique totale d'un bief de la rivière Lahn en Allemagne vient de la zone hyporhéique, Naegeli and Uehlinger (1997), Fellows et al. (2001) et Battin et al. (2003) obtiennent des valeurs bien plus élevées pour des rivières de montagne de 76-96 %, 40-93 % et 41 % respectivement.

Ces résultats montrent l'importance de la simulation d'un compartiment benthique dans les modèles hydro-biogéochimiques pour simuler correctement les flux de carbone et d'O_2 dans le milieu. L'importance de la simulation de ce compartiment pour une bonne estimation de la demande benthique en O_2 a déjà été soulignée, notamment par Borchardt and Reichert (2001). Pour une bonne représentation de ce compartiment, une simulation fine des processus hydro-sédimentaires (accumulation de sédiments, échanges d'espèces particulaires entre compartiments benthique et pélagique) est primordiale. La représentation du compartiment benthique est non seulement indispensable à la bonne estimation du métabolisme du fleuve mais aussi à la bonne représentation des cycles de l'azote et du phosphore. La consommation de la MOD par les bactéries hétérotrophes dans la couche sédimentaire est par exemple accompagnée de minéralisation de l'azote et du phosphore organique en ammonium (NH_4^+) et en PRD, qui peuvent être relargués vers la colonne d'eau ou subir des transformations biotiques (comme la nitrification du NH_4^+) ou abiotiques (comme l'adsorption du PRD sur les particules minérales). Les bilans d'azote et de phosphore font l'objet des deux prochaines sections.

5 Effet des processus pélagiques et benthiques sur les flux de nutriments

5.1 Cycle de l'azote

Le cycle de l'azote est entièrement contrôlé par des processus biotiques : les processus de minéralisation et de dénitrification font intervenir des micro-organismes hétérotrophes, le NH_4^+ et le NO_2^- peuvent être oxydés par des micro-organismes nitrifiants, et le NH_4^+ et le nitrate (NO_3^-) peuvent être prélevés pour les besoins de croissance des producteurs primaires. L'effet des processus hydro-sédimentaires sur le cycle de l'azote est indirect. L'accumulation de particules, notamment de matière organique détritique et de micro-organismes hétérotrophes et nitrifiants, et leur remise en suspension, détermine les échanges entre compartiment benthique et colonne d'eau.

L'azote inorganique dissous dans la colonne d'eau est largement dominé par le NO_3^- (79-88 %) (Fig. 7). Le flux moyen de NO_3^- exporté à l'estuaire pour 2007-2012 est plus que doublé par rapport au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne. 30 % de cette augmentation du flux de NO_3^- entre l'amont et l'aval du domaine simulé sont liés au rejet de Seine Aval (Fig. 7, Tab. 2). Les flux de NO_3^- au sein de la Seine sont très peu affectés par les processus biogéochimiques. Ces processus biogéochimiques expliquent en effet moins de 2 % de la différence entre le flux à l'estuaire et la somme des apports amont et ponctuels.

Le flux de NH_4^+ exporté à l'estuaire est supérieur de plus d'un ordre de grandeur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 7, Tab. 2). Le rejet de Seine Aval constitue 75 % des apports en NH_4^+ au milieu. Le réacteur Seine agit en moyenne comme un puits de NH_4^+ : la différence entre le flux exporté à l'estuaire et la

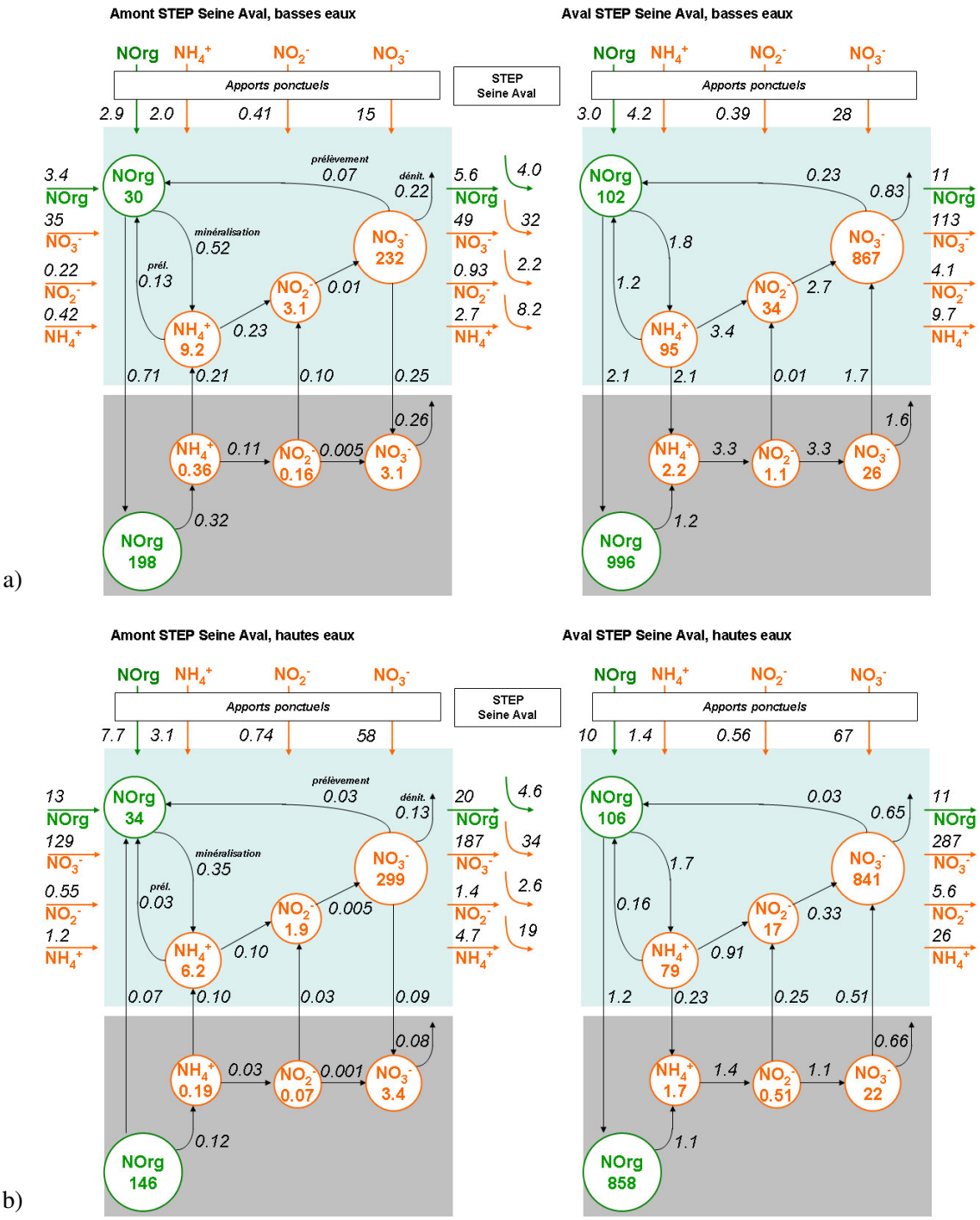


FIGURE 7 – Masses (tN) et flux (tN·j^{-1}) d'azote dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, a) en basses eaux et b) en hautes eaux. Surface du fond : $1.00 \cdot 10^7$ m^2 en amont de la STEP Seine Aval et $2.56 \cdot 10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. NOrg=azote organique total, NH_4^+=ammonium, NO_2^-=nitrite, NO_3^-=nitrate. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

TABLE 2 – Flux d'azote (en $tN \cdot j^{-1}$) entrants et sortants, flux liés aux processus pélagiques et benthiques en amont et en aval de Seine Aval. Pour le N organique, cf. Tab. 1, avec un ratio C :N=7 $mgC \cdot mgN^{-1}$. NH_4^+=ammonium, NO_2^-=nitrite, NO_3^-=nitrate. $\Delta\Phi$=différence entre le flux sortant et la somme des flux entrants, am.=en amont de Seine Aval, av.=en aval de Seine Aval, Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire, SAV=Seine Aval.

	Basses eaux			Hautes eaux			Moyenne		
Flux	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-
Flux amont	0.42	0.22	34.60	1.19	0.55	128.95	0.80	0.38	81.67
Apports am.	1.99	0.41	15.17	3.07	0.74	58.30	2.53	0.57	36.68
SAV	8.24	2.20	32.21	18.52	2.61	33.60	14.57	2.45	33.06
Apports av.	4.23	0.39	28.35	1.39	0.56	65.60	1.61	0.43	46.77
$\sum$ Flux entrants	14.87	3.21	110.33	24.18	4.46	286.45	19.51	3.83	198.19
Flux sortant	9.69	4.10	112.74	25.75	5.57	286.85	17.70	4.83	199.60
$\Delta\Phi$	-5.18	0.89	2.41	1.57	1.11	0.40	-1.82	1.00	1.41
Procs. C.E. am.	0.15	0.21	-0.28	0.22	0.09	-0.15	0.19	0.15	-0.22
Procs. SED. am.	0.21	0.10	-0.25	0.09	0.03	-0.09	0.15	0.06	-0.17
Procs. C.E. av.	-2.83	0.71	1.63	0.66	0.58	-0.35	-1.08	0.65	0.64
Procs. SED. av.	-2.13	0.01	1.70	-0.23	0.25	0.51	-1.18	0.13	1.11

somme des apports amont et ponctuels pour 2007-2012 est négative et correspond à 9 % des apports totaux en NH_4^+ au système. Les processus biogéochimiques du milieu jouent donc un rôle d'auto-épuration en termes de NH_4^+. Le compartiment benthique constitue une source de NH_4^+ à la colonne d'eau en amont de Seine Aval, en basses comme en hautes eaux (Fig. 7, Tab. 2). Cet apport en NH_4^+, produit dans la couche sédimentaire par minéralisation, à la colonne d'eau est important. Il est en effet du même ordre de grandeur que le flux d'oxydation du NH_4^+ par les micro-organismes dans la colonne d'eau. Il représente en basses eaux 8 % (contre 2 % en hautes eaux) du flux de NH_4^+ total en Seine juste en amont de Seine Aval. En aval de la STEP Seine Aval, la couche sédimentaire agit comme un puits de NH_4^+. Le NH_4^+, dont le stock dans la colonne d'eau a été enrichi par le rejet de la STEP, est consommé par les micro-organismes nitrifiants dans la colonne d'eau et dans le compartiment benthique. Le flux de NH_4^+ pompé par le compartiment benthique en aval de Seine Aval en période de basses eaux représente 14 % (contre seulement 1 % en période de hautes eaux) de la somme des apports sur le tronçon Seine Aval-Poses (apport amont de Seine, rejet de Seine Aval et apports ponctuels entre Seine Aval et l'estuaire). Au final, en moyenne sur la période 2007-2012 et sur l'ensemble du linéaire étudié, la différence entre les flux en NH_4^+ exportés à l'estuaire et les apports amont et ponctuels en NH_4^+ sont expliqués à 50 % par les processus ayant lieu dans la colonne d'eau et à 50 % par les processus benthiques (Tab. 2).

Comme pour le NH_4^+, le flux de NO_2^- exporté à l'estuaire est supérieur de plus d'un ordre de grandeur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 7, Tab. 2). Le rejet de Seine Aval constitue 64 % des apports en NO_2^- au milieu. Les flux de NO_2^- dépendent aussi fortement des processus de nitrification dans le milieu. Les flux liés à ces processus expliquent en effet quasiment un quart de la différence entre les flux exportés à l'estuaire et le flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Tab. 2). Les flux de production de NO_2^- sont supérieurs à son oxydation dans la colonne d'eau et dans la couche sédimentaire, en basses eaux comme en hautes eaux. Cela explique la persistance du NO_2^- jusqu'à l'estuaire. La production nette de nitrite (différence entre production et consommation) est plus importante à l'aval de la STEP, malgré les forts flux de nitratation liés l'abondance et à l'efficacité des communautés nitratantes issues du rejet. En réponse à la forte biomasse nitrifiante en conditions de basses eaux, les flux de nitrification sont plus de deux fois plus forts que ceux en période de hautes eaux, aussi bien dans la colonne d'eau que dans la couche de sédiments (Fig. 7). Une part du NO_2^- exporté à l'estuaire est

produite dans les sédiments et transférée à la colonne d'eau *via* des échanges diffus à l'interface eau-sédiments (Morris et al., 1985; Kelso et al., 1997). Sur l'ensemble du linéaire simulé, environ 40 % de la production de NO_2^- dans le milieu en basses eaux et environ un quart en hautes eaux provient de l'activité nitrifiante benthique (Tab. 2). Cette forte activité nitrifiante benthique induit un fort pompage de NH_4^+ par la couche sédimentaire et participe à l'auto-épuration du milieu en termes de NH_4^+.

Le compartiment benthique joue donc un rôle important dans le cycle de l'azote en Seine. Il constitue un stock important d'azote sous forme organique. Le compartiment benthique agit comme une source de NH_4^+ en amont de la STEP Seine Aval et un puits de NH_4^+ en aval de la STEP. Il constitue également une source de NO_2^- tout au long du linéaire étudié, aussi bien en période de hautes eaux qu'en période de basses eaux.

5.2 Cycle du phosphore

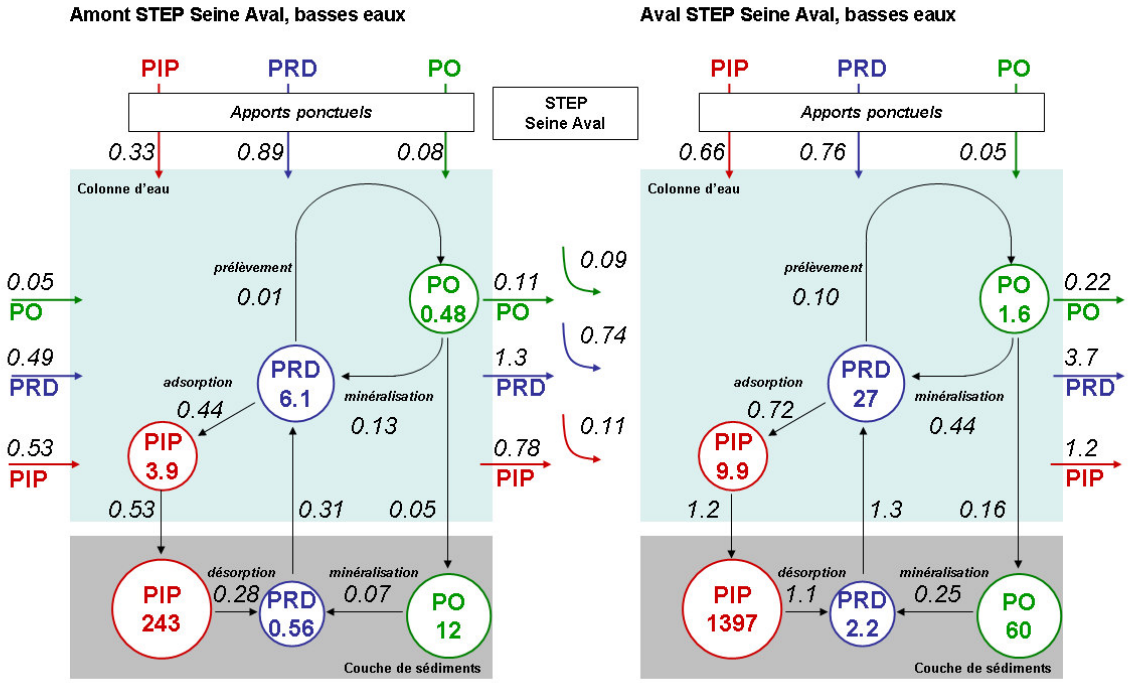
Le flux de PRD exporté à l'estuaire pour 2007-2012 est 5 fois supérieur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 8, Tab. 3). Cette augmentation du flux de PRD entre Paris et Poses est en partie liée au rejet de Seine Aval, qui représente un quart des apports totaux en PRD le long du linéaire simulé, aussi bien en basses eaux qu'en hautes eaux. Le réacteur Seine agit comme une source de PRD, en amont et en aval de Seine Aval, en basses eaux comme en hautes eaux. Les processus du milieu contribuent significativement au flux total de PRD exporté à l'estuaire en période de basses eaux : la production de PRD dans le milieu représente un quart de l'augmentation du flux de PRD entre l'amont de l'agglomération parisienne et l'estuaire (Tab. 3). En hautes eaux, les processus du milieu sont extrêmement intenses. Leur effet global sur l'export de PRD à l'estuaire est cependant faible par rapports aux apports amont et ponctuels : la somme de ces processus contribue à seulement 2 % de l'augmentation du flux entre l'amont de l'agglomération parisienne et l'estuaire.

Le flux de PIP exporté à l'estuaire pour 2007-2012 est plus de 2.5 fois supérieur au flux entrant en amont de l'agglomération parisienne (Fig. 8, Tab. 3). Le rejet de Seine Aval contribue très peu à cette augmentation du flux de PIP entre Paris et l'estuaire. Le réacteur Seine agit comme un puits de PIP, en amont et en aval de Seine Aval, en basses eaux comme en hautes eaux. Cette accumulation de PIP dans le système a pour effet de réduire l'export de PIP à l'estuaire. Cependant, le stock de PIP accumulé dans le lit de la rivière peut être remobilisé par l'écoulement lors d'épisodes de crue et constitue ainsi une bombe à retardement d'apports en phosphore à l'estuaire. En période de basses eaux, un quart du PIP entrant dans le système est accumulé (Tab. 3). Cette accumulation est plus faible en période de hautes eaux, où elle représente seulement 7 % des apports totaux.

Cette production de PRD et cette accumulation de PIP dans le milieu s'expliquent principalement par les processus d'adsorption et de désorption et aux échanges à l'interface eau-sédiments (Fig. 8). Le PRD tend à être adsorbé sur les MES minérales dans la colonne d'eau et à sédimenter sur le fond de la rivière. De grandes quantités de PIP sont stockées dans la couche de sédiments tout au long du linéaire simulé, indépendamment des conditions hydrologiques (basses ou hautes eaux). Le PRD est relargué vers la colonne d'eau, après désorption dans la couche sédimentaire. Ainsi, l'augmentation des flux de PRD et la diminution des flux de PIP dans le milieu entre Paris et Poses sont totalement liés aux processus benthiques : l'adsorption du PRD dans la colonne d'eau (produisant du PIP) est surcompensée par le relargage de PRD par le compartiment benthique et l'accumulation de PIP dans le lit de la rivière.

Environ deux fois plus de PIP par unité de surface est accumulé à l'aval de la STEP Seine Aval par rapport à son amont (environ 55 $tP{\cdot}km^{-2}$ contre 25 $tP{\cdot}km^{-2}$ en amont). Cette accumulation de PIP dans le compartiment benthique entraîne une hausse des flux diffusifs de PRD à l'interface eau-sédiments à l'aval du rejet de Seine Aval, particulièrement pendant les périodes de hautes eaux. 90 $kgP{\cdot}km^{-2}{\cdot}j^{-1}$ de PRD sont relargués par la couche de sédiments à l'aval du rejet de Seine Aval en hautes eaux (contre 51 $kgP{\cdot}km^{-2}{\cdot}j^{-1}$ en basses eaux), tandis que

a)



b)

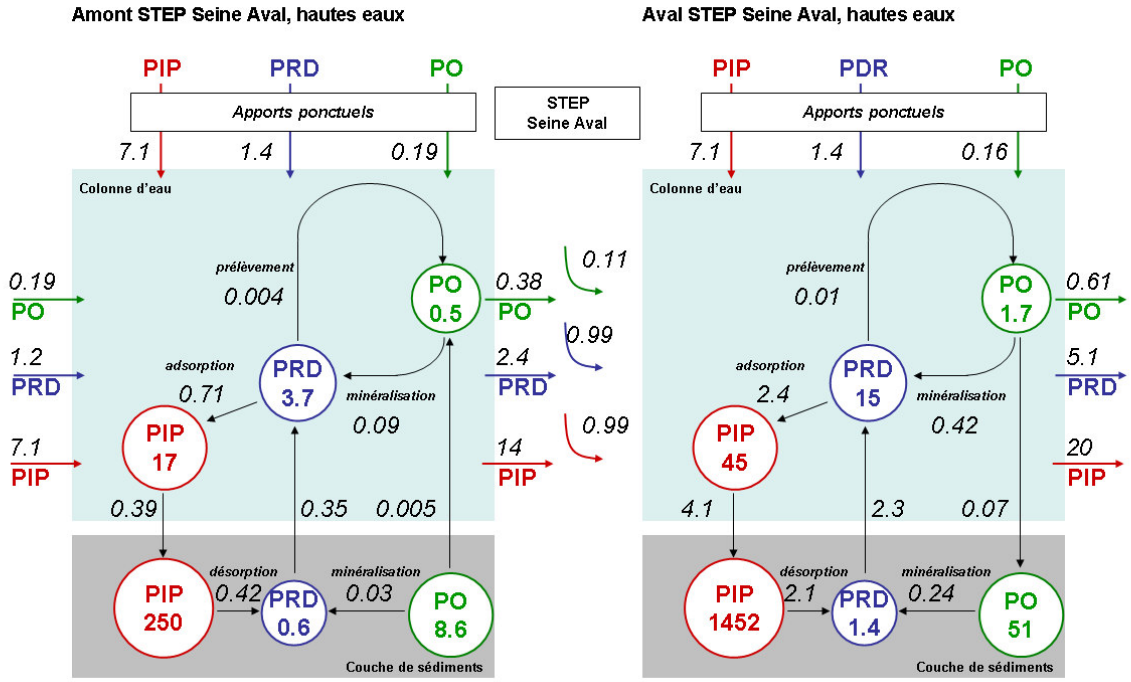


FIGURE 8 – Masses (tP) et flux (tP·j^{-1}) de phosphore dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire, en amont et en aval de la STEP Seine Aval, a) en basses eaux et b) en hautes eaux. Surface du fond : $1.00 \cdot 10^7$ m^2 en amont de la STEP Saine Aval et $2.56 \cdot 10^7$ m^2 en aval de la STEP Seine Aval. PIP=phosphore inorganique particulaire, PRD=phosphore réactif dissous, PO=phosphore organique. Attention, les masses correspondent ici à des moyennes pour les 6 années étudiées, les variations de stock dans le milieu ne sont pas représentées.

TABLE 3 – Flux de phosphore (en $tP \cdot j^{-1}$) entrants et sortants, flux liés aux processus pélagiques et benthiques en amont et en aval de Seine Aval. Pour le P organique, cf. Tab. 1, avec un ratio C :P=100 $mgC \cdot mgP^{-1}$. PRD=phosphore réactif dissous, PIP=phosphore inorganique particulaire. $\Delta\Phi$=différence entre le flux sortant et la somme des flux entrants, am.=en amont de Seine Aval, av.=en aval de Seine Aval, Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire, SAV=Seine Aval.

	Basses eaux		Hautes eaux		Moyenne	
Flux	PRD	PIP	PRD	PIP	PRD	PIP
Flux amont	0.49	0.53	1.22	7.07	0.85	3.79
Apports am.	0.89	0.33	1.40	7.11	1.15	3.71
SAV	0.74	0.11	0.99	0.10	0.90	0.10
Apports av.	0.76	0.66	1.40	7.12	1.05	3.89
$\sum$ Flux entrants	2.88	1.63	5.01	21.40	3.94	11.49
Flux sortant	3.67	1.24	5.10	19.80	4.38	10.50
$\Delta\Phi$	0.79	-0.40	0.09	-1.60	0.44	-1.00
Procs. C.E. am.	-0.33	0.44	-0.62	0.71	-0.48	0.57
Procs. SED. am.	0.31	-0.55	0.35	-0.39	0.33	-0.47
Procs. C.E. av.	-0.38	0.72	-2.04	2.44	-1.21	1.58
Procs. SED. av.	1.26	-1.15	2.30	-4.11	1.78	-2.63

seulement 35 $kgP \cdot km^{-2} \cdot j^{-1}$ sont relargués à l'amont (contre 31 $kgP \cdot km^{-2} \cdot j^{-1}$ en basses eaux). Les flux diffusifs sont 3 fois plus grands en hautes eaux qu'en basses eaux, ce qui signifie que 75 % du relargage de PRD par la couche sédimentaire a lieu pendant les périodes de hautes eaux.

Après comparaison avec des résultats d'études antérieures sur les concentrations en PRD en Seine et les échanges à l'interface eau-sédiments (Garban et al., 1995; Thouvenot et al., 2007), les résultats de la simulation de la période 2007-2012 montrent que les concentrations en PRD dans la Seine à l'aval de la STEP Seine Aval ont diminué d'un facteur 6 depuis les années 90. De plus, les concentrations en PRD moyennes dans l'eau interstitielle de la couche sédimentaire sont maintenant similaires en amont et en aval de la STEP Seine Aval (entre 1 et 2 $mgP \cdot L^{-1}$), tandis qu'elles étaient 5 à 10 fois plus fortes en aval de la STEP par rapport à l'amont en 1992 (Garban et al., 1995).

Dans les années 90, Garban et al. (1995) ont mesuré des flux moyens de diffusion de PRD à l'interface eau-sédiments de 3.7 $tP \cdot j^{-1}$ à l'aval du rejet de Seine Aval. Thouvenot et al. (2007) ont estimé pour la même période des flux de diffusion de 2.6 à 2.8 $mgP \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ à Porcheville, à 40 km à l'aval de la STEP Seine Aval. Les flux de diffusion de PRD simulés à l'interface eau-sédiments pour la période 2007-2012 sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans ces deux études antérieures. Dans la simulation PROSE, une moyenne de 1.8 $tP \cdot j^{-1}$ est relarguée entre la STEP Seine Aval et Poses, ce qui correspond à un flux surfacique de 2.9 $mgP \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Cette valeur moyenne obtenue pour 2007-2012 est bien plus faible que les valeurs maximales atteintes pendant les évènements extrêmes. Le relargage de PRD atteint par exemple 12 $tP \cdot j^{-1}$ en décembre 2010, quand les pics de débits supérieurs à 850 $m^3 \cdot s^{-1}$ sont atteints au niveau de la station de jaugeauge de Paris Austerlitz. Ainsi, même si les concentrations en PRD ont diminué depuis les années 90 suite à la réduction des flux anthropiques de P apportés à l'hydrosystème, les échanges de PRD à l'interface eau-sédiments sont toujours du même ordre de grandeur. Ces flux sont maintenant significatifs par rapport à l'ensemble des flux biogéochimiques contrôlant les dynamiques du PRD dans la colonne d'eau. Sur l'ensemble du linéaire simulé, le flux total de PRD relargué par le compartiment benthique (dont plus de 80 % provient du tronçon à l'aval de Seine Aval) est en effet plus de 3 fois supérieur au flux de PRD dans la Seine en amont de l'agglomération parisienne et plus de 2 fois supérieur au flux apporté par le rejet de Seine Aval.

6 Effet des processus biotiques et abiotiques sur les flux de nutriments

Contrairement au cyle de l'azote, le cycle du phosphore est non seulement contrôlé par des processus biotiques (minéralisation de la matière organique par les micro-organismes hétérotrophes, prélèvement par les producteurs primaires) mais aussi par des processus abiotiques (adsorption-désorption). Les flux de phosphore liés à ces processus abiotiques dépendent fortement des processus hydro-sédimentaires dans le milieu. Le but ici est de quantifier les parts respectives de ces flux biotiques et abiotiques dans le bilan de phosphore.

6.1 Bilan pluri-annuel

Le cycle du phosphore le long du domaine simulé est principalement contrôlé par les flux abiotiques d'adsorption du PRD sur les MES minérales dans la colonne d'eau et de désorption dans le compartiment benthique. Les flux d'adsorption ou de désorption du PRD sont effectivement supérieurs aux flux de production du PRD par la minéralisation de la matière organique, aussi bien en amont qu'en aval de la STEP Seine Aval, et pour des conditions de basses comme de hautes eaux (Fig. 8). Quelles que soient les conditions hydrologiques, le prélèvement par les espèces phytoplanctoniques est le processus ayant le moins d'effet sur les stocks de PRD dans la colonne d'eau à l'échelle pluri-annuelle (Fig. 8). Les flux de prélèvement dans la colonne d'eau sont en effet inférieurs d'un ordre de grandeur aux flux de production de PRD par minéralisation de la matière organique en hautes eaux sur tout le linéaire simulé et en basses eaux en amont de la STEP Seine Aval. Ils sont inférieurs d'un facteur 4 aux flux de production du PRD par minéralisation de la matière organique en basses eaux en aval de la STEP Seine Aval.

En période de basses eaux, les flux de PRD liés aux processus d'adsorption sont supérieurs d'un facteur 3 à 4.5 aux flux de production par minéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau et le compartiment benthique en amont de Seine Aval ainsi que dans le compartiment benthique en aval de la STEP (Fig. 8 a). Le rejet engendre une diminution des flux d'adsorption dans la colonne d'eau et une augmentation des flux de minéralisation, ces deux flux devenant équivalents, avec une légère dominance des flux d'adsorption (28 $kgP{\cdot}km^{-2}$ contre 17 $kgP{\cdot}km^{-2}$).

En période de hautes eaux, les processus abiotiques sont plus de 2 fois plus intenses qu'en période de basses eaux, aussi bien en amont qu'en aval de Seine Aval (Fig. 8 b). Les processus biotiques sont légèrement plus faibles qu'en basses eaux, certainement parce que les périodes de hautes eaux coïncident avec les périodes de basses températures et donc de faible activité bactérienne (Servais and Garnier, 1993; Hoch and Kirchman, 1993). Les flux de PRD sont ainsi principalement contrôlés par les processus abiotiques, qui engendrent des flux supérieurs de quasiment un ordre de grandeur aux flux biotiques de minéralisation (87 $kgP{\cdot}km^{-2}$ contre 14 $kgP{\cdot}km^{-2}$ dans la colonne d'eau et 71 $kgP{\cdot}km^{-2}$ contre 7.6 $kgP{\cdot}km^{-2}$ dans le compartiment benthique, sur tout le linéaire simulé).

À l'échelle pluri-annuelle, les processus d'adsorption et de désorption du PRD dans la colonne d'eau et le compartiment benthique, ainsi que les échanges à l'interface entre ces deux compartiments, constituent le principal contrôle des flux de PRD dans le milieu, aussi bien en amont qu'en aval de Seine Aval et pour toutes les conditions hydrologiques. Les flux de production de PRD par minéralisation de la matière organique ne sont toutefois pas négligeables en période de basses eaux, lorsque l'activité bactérienne est plus intense, surtout en aval de la STEP Seine Aval.

6.2 Bilan à l'échelle d'un évènement de bloom algal

Afin d'étudier l'effet des processus biotiques et abiotiques sur les flux de PRD lors d'évènements fortement transitoires comme des blooms algaux, les flux de PRD sont calculés pour un bief de 100 m autour de la station CARBOSEINE de Bougival, pendant les périodes de blooms de mars et de juillet 2011. Les bilans sont calculés

pour les périodes du 5 au 15 mars et du 23 juillet au 2 août 2011 (Fig. 10). Pendant ces périodes, les débits moyens journaliers en Seine à Paris sont de 236 $m^3 \cdot s^{-1}$ et de 114 $m^3 \cdot s^{-1}$, respectivement. La température moyenne de l'eau à Bougival est de 8.5 °C pendant le bloom de mars et de 22.3 °C pendant le bloom de juillet.

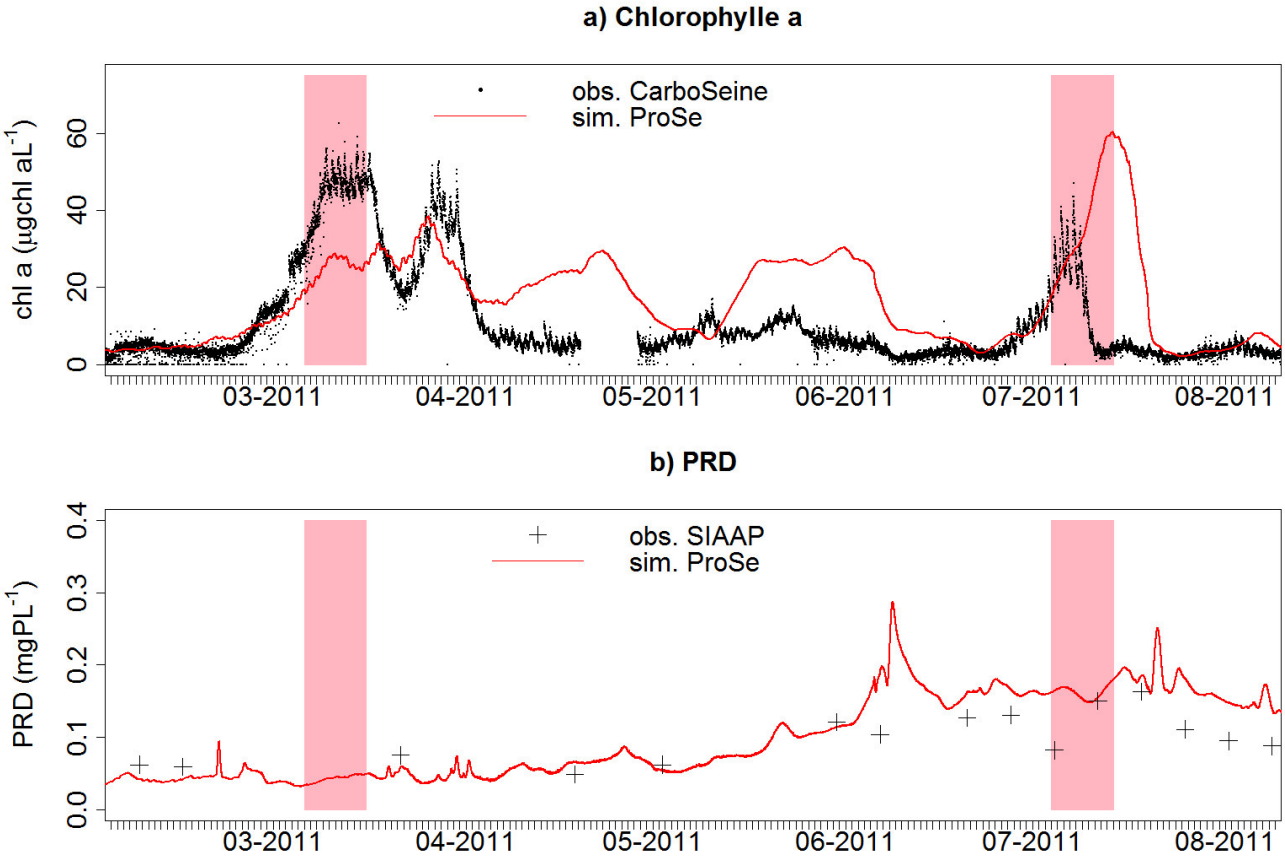


FIGURE 9 – Concentrations a) en chl *a* et b) en PRD à la station CARBOSEINE de Bougival entre mars et août 2011. Les aires rosées indiquent les périodes sur lesquelles les bilans de PRD sont calculés.

Le fonctionnement biogéochimique du milieu en termes de cycle du phosphore peut être très différent du fonctionnement moyen pluri-annuel lors d'événements fortement transitoires comme les blooms algaux. De plus, ce fonctionnement dépend des conditions du milieu (hydrologie, température de l'eau, *etc.*). Les deux blooms de mars et de juillet 2011 présentent des fonctionnements très différents.

Le bloom de mars 2011 survient en période de hautes eaux, après une période d'érosion de la couche sédimentaire. Les flux de PRD pendant ce bloom sont principalement contrôlés par les processus d'adsorption dans la colonne d'eau, de désorption dans le compartiment benthique et d'échange à l'interface eau-sédiments (Fig. 10 a). Les flux de PRD liés à ces trois processus sont du même ordre de grandeur et valent respectivent 2.8, 3.0 et 3.4 $kgP \cdot km^{-2}$. Ils sont supérieurs d'un ordre de grandeur aux flux biotiques de production du PRD par minéralisation de la matière organique dans la colonne d'eau et le compartiment benthique et de prélèvement du PRD pour les besoins de croissance du phytoplancton. Le flux de prélèvement du PRD par le phytoplancton est légèrement supérieur au flux de minéralisation dans la colonne d'eau, ce qui diffère du fonctionnement moyen pluri-annuel du système en amont de Seine Aval en période de hautes eaux.

Le bloom de juillet 2011 survient lors d'une période de forte accumulation de sédiments dans le lit du fleuve.

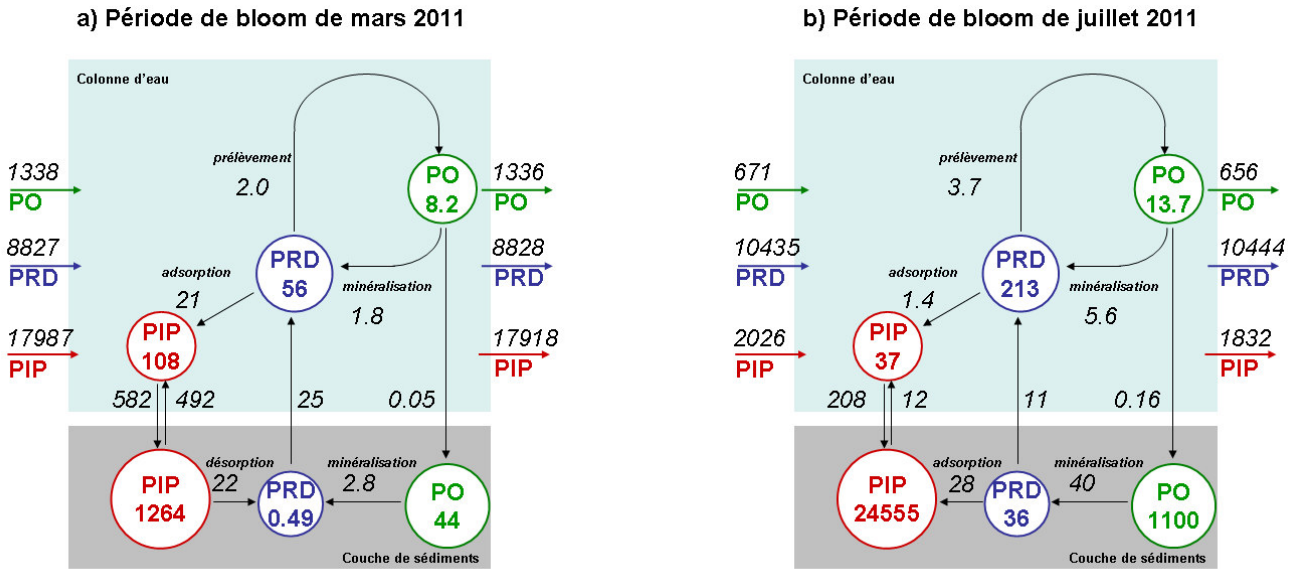


FIGURE 10 – Masses (gP) et flux ($gP \cdot j^{-1}$) de phosphore dans la colonne d'eau et la couche sédimentaire sur un tronçon de 100 m autour de la station CARBOSEINE de Bougival a) pendant le bloom de mars 2011 et b) pendant le bloom de juillet 2011. Surface du fond : 7455 m^2. PIP=phosphore inorganique particulaire, PRD=phosphore réactif dissous, PO=phosphore organique.

Les flux de sédimentation du PIP sont ainsi 17 fois supérieurs aux flux d'érosion (Fig. 10 b). Cette accumulation et la température élevée, propice à l'activité bactérienne, dans le milieu induisent une forte activité benthique. Les flux de production du PRD par minéralisation de la matière organique dans le compartiment benthique sont en effet 7 fois plus élevés que les flux de minéralisation dans la colonne d'eau. Cette forte production de PRD dans le compartiment benthique entraîne, en plus du relargage de PRD vers la colonne d'eau, une adsorption du PRD, diffusé depuis la couche sédimentaire, sur les particules minérales. Cette adsorption du PRD sur les particules minérales du compartiment benthique est liée aux conditions de bloom algal en période de basses eaux et de forte température. Ce comportement diffère fortement du comportement moyen du système en basses eaux et en amont de Seine Aval, la matière organique ayant, en moyenne, tendance à être restituée à la colonne d'eau par le compartiment benthique et le PRD à être désorbé (Fig. 8). Pour ce bloom de juillet les flux de PRD dans le milieu sont principalement contrôlés par les processus biotiques de minéralisation de la matière organique dans le compartiment benthique et la colonne d'eau. Les flux d'adsorption du PRD ne compensent pas les flux de production du PRD par minéralisation de la matière organique, ce qui entraîne une légère hausse des flux de PRD entre l'amont et l'aval du bief de 100 m encadrant la station de Bougival (Fig. 10).

7 Synthèse sur le fonctionnement moyen du système pour 2007-2012

Il a été montré, dans ce chapitre que, outre les différents apports amont ou ponctuels de carbone, d'azote, et de phosphore, les processus biogéochimiques ayant lieu dans la colonne d'eau et les sédiments permettent d'expliquer une part des flux de matière exportés à l'estuaire. Dans le but de synthétiser ces résultats, les flux exportés à l'estuaire pour les différentes substances étudiées sont récapitulés dans la Table 4. La part (en pourcentages) des différents apports (amont, affluents Marne et Oise, rejet de Seine Aval et autres) et des processus biogéochimiques

dans le milieu (colonne d'eau et compartiment benthique) permettant d'expliquer ces flux à l'estuaire est estimée. Le réacteur Seine agit comme un puits (différence entre export à l'estuaire et somme des apports négative) ou une source (différence entre export à l'estuaire et somme des apports positive) pour les différentes substances étudiées. Seul le NO_3^- apparaît comme étant conservatif (Tab. 4) : les flux biogéochimiques affectant les stocks de NO_3^- dans le milieu sont négligeables par rapport aux flux entrants. Il ressort de ce travail que, pour la plupart des autres substances, les processus benthiques sont extrêmement importants pour expliquer la différence entre les flux exportés à l'estuaire et les apports amont et ponctuels.

Le COD, qui est exporté en grandes quantités à l'estuaire, et pour lequel la Seine agit comme un puits, est principalement consommé dans la colonne d'eau (Tab. 4). La biomasse des producteurs primaires est, elle aussi, principalement contrôlée par des processus pélagiques.

Pour les autres substances, les flux liés aux processus benthiques sont importants. Le $COP_{det.}$, pour lequel la Seine agit comme un puits, est par exemple accumulé en grandes quantités dans le compartiment benthique. Le flux de « disparition » du $COP_{det.}$ de la colonne d'eau lié aux processus benthiques est équivalent à la somme des apports amont en Seine et du rejet de Seine Aval (Tab. 4). Les flux de consommation de NH_4^+, pour lequel le système agit également comme un puits, sont équivalents dans la colonne d'eau et le compartiment benthique. Pour ce qui est du NO_2^-, l'activité benthique contribue à un cinquième de sa production au sein du système. Enfin, la production de PRD par le système, et l'accumulation de PIP, sont entièrement liées aux processus benthiques.

TABLE 4 – Flux de C, N et P à l'estuaire, et part de ce flux expliquée par les différents apports et par les processus pélagiques et benthiques. COD=carbone organique dissous, $COP_{det.}$=carbone organique particulaire détritique, PP=producteurs primaires, NH_4^+=ammonium, NO_2^-=nitrite, NO_3^-=nitrate, PRD=phosphore réactif dissous, PIP=phosphore inorganique particulaire. Procs.=processus, C.E.=dans la colonne d'eau, SED.=dans la couche sédimentaire.

Flux	unité	COD	$COP_{det.}$	PP	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	PRD	PIP
Flux sortant	tC/N/P·j^{-1}	111.38	30.64	8.71	17.70	4.83	199.60	4.38	10.50
Flux amont	%	39	35	10	5	8	41	19	36
Marne	%	17	16	4	3	6	19	14	37
SAV	%	18	30	0	82	51	17	20	1
Oise	%	30	28	7	5	6	21	17	35
Autres apports	%	7	24	0	14	9	2	20	0
Procs. C.E.	%	-11	11	81	-5	17	0	-38	21
Procs. SED.	%	0	-45	-1	-6	4	0	48	-30

8 Conclusion et perspectives

La simulation fine des processus hydro-sédimentaires ainsi que des dynamiques des nutriments et du métabolisme du fleuve a permis de dresser un bilan du fonctionnement biogéochimique du milieu pour différentes conditions hydrologiques (basses et hautes eaux), en amont et en aval des principaux rejets de l'agglomération parisienne.

Le fonctionnement moyen du système Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire est hétérotrophe en basses eaux comme en hautes eaux, avec une émission nette moyenne de CO_2 de 0.35 tC·j^{-1}. Le système constitue donc une source de gaz à effet de serre à l'atmosphère. Le compartiment benthique joue un rôle important dans le métabolisme de la Seine. La respiration benthique représente en effet en moyenne un tiers de la respiration écosystémique globale dans le système.

Le réacteur Seine agit comme un puits ou une source pour les différentes substances étudiées dans le milieu. La différence entre le flux exporté à l'estuaire et la somme des flux entrants dans le système pour ces différentes substances peut être expliquée par les processus biogéochimiques ayant lieu dans la colonne d'eau ou le compartiment benthique. La Seine constitue un puits de matière organique détritique, dissoute et particulaire, de NH_4^+, et de PIP. Des quantités significatives de NO_2^- et de PRD sont, quant à elles, produites dans le milieu entre l'agglomération parisienne et l'estuaire. Les dynamiques benthiques jouent un rôle important dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore en Seine, notamment *via* l'accumulation de $COP_{det.}$ dans le compartiment benthique, les processus benthiques de nitrification ou encore la désorption du PRD dans les vases.

Le fonctionnement du système peut être fortement modifié à l'échelle d'évènements fortement transitoires. Par exemple, lors d'un bloom algal, les flux de production biotique peuvent constituer le principal contrôle des flux de PRD dans le milieu, tandis qu'à l'échelle pluri-annuelle, les dynamiques du PRD sont principalement gouvernées par les processus d'adsorption et de désorption et par les échanges à l'interface eau-sédiments.

Ces résultats soulignent l'importance des processus sédimentaires pour le contrôle des processus abiotiques de type adsorption-désorption, mais aussi, de manière moins intuitive, des flux de nutriments et d'O_2 échangés à l'interface eau-sédiments. Une bonne représentation de l'accumulation benthique est essentielle pour une bonne estimation de la qualité du milieu.

En perspective, le couplage de PROSE avec un modèle permettant d'estimer les échanges entre eaux souterraines et eaux de surface, permettrait d'améliorer notre connaissance de l'effet des interactions au niveau de l'interface nappe-rivière sur le fonctionnement biogéochimique du milieu. Cette zone peut en effet être le siège d'échanges de flux d'eau entre la rivière et la nappe, mais aussi de nutriments et de matière organique (Boulton et al., 1998). Elle peut être colonisée par des organismes benthiques et avoir un rôle majeur sur le métabolisme de rivière (Ingendahl et al., 2009). Marmonier et al. (2012) montrent cependant que des lacunes persistent dans la compréhension actuelle du rôle de la zone hyporhéique sur le métabolisme global de la rivière. Afin de pouvoir simuler l'effet des échanges entre eaux de surface et eaux souterraines sur les réactions benthiques, la connexion de la rivière aux eaux souterraines *via* les interfaces nappe-rivière doit être prise en compte (Claret et al., 1998; Flipo, 2013).

Remerciements

Ce travail a été effectué grâce au soutien financier du programme R2DS et de la région Île-de-France.

Références

Battin, T. J., Kaplan, L. A., Newbold, J. D., Hendricks, S. P., 2003. A mixing model analysis of stream solute dynamics and the contribution of a hyporheic zone to ecosystem function. Freshwater Biology 48 (6), 995–1014.

Billen, G., Garnier, J., Hanset, P., 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : The RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. Hydrobiologia 289, 119–137.

Bilotta, G. S., Brazier, R. E., 2008. Understanding the influence of suspended solids on water quality and aquatic biota. Water Research 42, 2849–2861.

Borchardt, D., Reichert, P., 2001. River Water Quality Model no. 1 (RWQM1) : Case study I. Compartmentalisa-

tion approach applied to oxygen balances in the River Lahn (Germany). Water Science and Technology 43 (5), 41–49.

Boulton, A. J., Findlay, S., Marmonier, P., Stanley, E. H., Valett, H. M., 1998. The fonctional significance of the hyporheic zone in streams and rivers. Annual Review of Ecology and Systematics 29, 59–81.

Claret, C., Marmonier, P., Bravard, J.-P., 1998. Seasonal dynamics of nutrient and biofilm in interstitial habitats of two contrasting riffles in a regulated large river. Aquat. Sci. 60, 33–55.

Delmas, M., Cerdan, O., Cheviron, B., Mouchel, J.-M., Eyrolle, F., 2012. Sediment export from French rivers to the sea. Earth Surface Processes and Landforms 37, 754–762.

Delmas, M., Cerdan, O., Mouchel, J.-M., Garcin, M., 2009. A method for developing a large-scale sediment yield index for European river basins. Journal of Soils and Sediments 9, 613–626.

Even, S., 1995. Modélisation d'un écosystème fluvial : la Seine - le modèle PROSE. Ph.D. thesis, Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Even, S., Mouchel, J.-M., Servais, P., Flipo, N., Poulin, M., Blanc, S., Chabanel, M., Paffoni, C., 2007. Modeling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. Science of the Total Environment 375 (1-3), 140–151.

Even, S., Poulin, M., Garnier, J., Billen, G., Servais, P., Chesterikoff, A., Coste, M., 1998. River ecosystem modelling : Application of the PROSE model to the Seine river (France). Hydrobiologia 373, 27–37.

Even, S., Poulin, M., Mouchel, J.-M., Seidl, M., Servais, P., 2004. Modelling oxygen deficits in the Seine river downstream of combined sewer overflows. Ecol. Model. 173, 177–196.

Fellows, C. S., Valett, H. M., Dahm, C. N., 2001. Whole-stream metabilsm in two mountane streams : contribution of the hyporheic zone. Limnol. Oceanogr. 46, 523–531.

Flipo, N., June 2013. Modélisation des hydrosystèmes continentaux pour une gestion durable de la ressource en eau. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, http ://tel.archives-ouvertes.fr/docs/00/87/94/49/PDF/flipo2013_hdr.pdf, Habilitation thesis.

Flipo, N., Even, S., Poulin, M., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Améziane, T., Dauta, A., 2004. Biogeochemical modelling at the river scale : Plankton and periphyton dynamics - Grand Morin case study, France. Ecol. Model. 176, 333–347.

Flipo, N., Rabouille, C., Poulin, M., Even, S., Tusseau-Vuillemin, M., Lalande, M., 2007. Primary production in headwater streams of the Seine basin : the Grand Morin case study. Science of the Total Environment 375, 98–109.

Garban, B., Ollivon, D., Poulin, M., Gaultier, V., Chesterikoff, A., 1995. Exchanges at the Sediment-Water interface in the River Seine, Downstream from Paris. Water Research 29 (2), 473–481.

Garnier, J., Billen, G., Coste, M., 1995. Seasonal succession of diatoms and chlorophycae in the drainage network of the river Seine : Observations and modelling. Limnol. Oceanogr. 40 (4), 750–765.

Golterman, H., Sly, P., Thomas, R., 1983. Study of the relationship between water quality and sediment transport. UNESCO.

Groleau, A., Escoffier, N., Vilmin, L., Auge, A., Bensoussan, N., Poulin, M., Rocher, V., Métivier, F., Flipo, N., 2014. Apports croisés des mesures haute fréquence pour le calcul d'indicateurs et pour la modélisation du fonctionnement trophique de la Seine à l'aval de Paris. Tech. rep., PIREN Seine.

Hoch, M. P., Kirchman, D. L., 1993. Seasonal and inter-annual variability in bacterial production and biomass in a temperate estuary. Marine Ecology Progress Series 98, 283–295.

Ingendahl, D., Borchardt, D., Saenger, N., Reichert, P., 2009. Vertical hydraulic exchange and the contribution of hyporheic community respiration to whole ecosystem respiration in the River Lahn (Germany). Aquat. Sci. 71, 399–410.

Kelso, B., Smith, R. V., Laughlin, R. J., Lennox, S. D., 1997. Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation. Applied and Environmental Microbiology 63 (12), 4679–4685.

Lencastre, A., 1966. Manuel d'hydraulique générale. Collection du centre de recherches et d'essais de Chatou. Eyrolles.

Marmonier, P., Archambaud, G., Belaidi, N., Bougon, N., Breil, P., Chauvet, E., Claret, C., Cornut, J., Datry, T., Dole-Olivier, M., Dumont, B., Flipo, N., Foulquier, A., Gérino, M., Guilpart, A., Julien, F., C.Maazouzi, Martin, D., Mermillod-Blondin, F., Montuelle, B., Namour, P., Navel, S., Ombredane, D., Pelte, T., Piscart, C., Pusch, M., Stroffek, S., Robertson, A., Sanchez-Pérez, J., Sauvage, S., Taleb, A., Wantzen, M., Vervier, P., 2012. The role of organisms in hyporheic processes : gaps in current knowledge, needs for future research and applications. Ann. Limnol. - Int. J. Lim. 48 (3), 253–266.

Massei, N., Laignel, B., Deloffre, J., Mesquita, J., Motelay, A., Lafite, R., Durand, A., 2010. Long-term hydrological changes of the Seine River flow (France) and their relation to the North Atlantic Oscillation over the period 1950-2008. Int. J. Climatol. 30 (14), 2146–2154.

Meybeck, M., Moatar, F., 2012. Daily variability of river concentrations and fluxes : indicators based on the segmentation of the rating curve. Hydrological Processes 26, 1188–1207.

Meybeck, M., Mouchel, J.-M., Zahid, I., Andreassian, V., Thibert, S., 1998. La Seine en son bassin. Fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Elsevier, Ch. Transferts d'eau, de matières dissoute et particulaire dans le réseau fluvial, pp. 345–389.

Morris, A., Howland, R., Woodward, E., Bale, A., Mantoura, R., 1985. Nitrite and ammonia in the Tamar estuary. Netherlands Journal of Sea Research 19 (34), 217–222.

Naegeli, M. W., Uehlinger, U., 1997. Contribution of the hyporheic zone to ecosystem metabolism in a prealpine gravel-bed river. Journal of the North American Benthological Society 16, 794–804.

Némery, J., Garnier, J., Morel, C., 2005. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France) : Urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. Biogeochemistry 72 (1), 35–66.

Raimonet, M., Vilmin, L., Flipo, N., Rocher, V., Laverman, A., 2015. Modelling the fate of nitrite in an urbanized river using experimentally obtained nitrifier growth parameters. Water Research 73, 373–387.

Rocher, V., Garcia-Gonzalez, E., Paffoni, C., Thomas, W., 2011. La production de nitrites lors de la dénitrification des eaux usées : un sujet sensible et complexe ! L'Eau, l'Industrie, les Nuisances 344, 80–83.

Servais, P., Garnier, J., 1993. Contribution of Heterotrophic Bacterial Production to the Carbon Budget of the River Seine (France). Microbial Ecology 25, 19–33.

Thouvenot, M., Billen, G., Garnier, J., 2007. Modelling nutrient exchange at the sediment-water interface of river systems. Journal of Hydrology 341, 55–78.

Vilmin, L., 2014. Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles. Ph.D. thesis, MINES ParisTech.

Vilmin, L., Aissa-Grouz, N., Garnier, J., Billen, G., Mouchel, J.-M., Poulin, M., Flipo, N., 2015a. Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. Biogeochemistry 122, 229–251.

Vilmin, L., Flipo, N., de Fouquet, C., Poulin, M., 2015b. Pluri-annual sediment budget in a navigated river system : the Seine River (France). Science of the Total Environment 502, 48–59.

Walling, D., 2005. Tracing suspended sediment sources in catchments and river systems. Science of the Total Environment 344, 159–184.

Evolution des blooms algaux en Seine et réduction des apports ponctuels en phosphore[1]

Nejla Aissa Grouz[1], Antsiva Ramarson[1], Arnaud Blanchoin[1], Fanny Hilaire, Alexandra Carrière, Anun Martinez[1], Benjamin Mercier[1], Nils Fauchon[2], Gilles Billen[1], Josette Garnier*[1]

[1]UMR METIS, UPMC, BP105, Tour 46-56, Etage 4, 4 Place Jussieu 75005 Paris
[2]Veolia, 6, Esplanade Charles de Gaulle, 92751 NANTERRE CEDEX

*josette.garnier@upmc.fr

Sommaire

1 Introduction 33
2 Stratégie d'échantillonnage et méthodes analytiques et expérimentales 34
3 Les blooms algaux en Seine 38
4 La cascade du phosphore 39
5 Profils longitudinaux de bas débits de 2010 à 2014 44
6 Modélisation du phytoplancton en Seine et état de l'eutrophisation 47
7 Conclusions et perspectives 52
8 Références bibliographiques 53

1 Introduction

L'enrichissement en nutriments (azote et phosphore) d'un milieu aquatique, provoque la croissance excessive d'algues et de macrophytes (eutrophisation) et conduit à la dégradation de la qualité des eaux (déficit en oxygène) et à la perturbation de l'équilibre des espèces. L'eutrophisation peut rendre difficile le traitement des eaux à des fins de production d'eau potable en colmatant les filtres, en accroissant la quantité de carbone biodégradable, en modifiant le pH de l'eau, etc. Ces conditions peuvent rendre impossible l'utilisation de certains réactifs de floculation et obligent les industriels à modifier le traitement.

Identifié comme un problème croissant dans de nombreuses rivières, il s'agit d'une préoccupation majeure de la qualité de l'eau dans le monde (Van Dijk et al. 1994; Young et al. 1999). Ce phénomène touche aussi bien les milieux d'eau douce (Vollenweider 1968; Meybeck et al. 1998; Billen et al. 2005; Garnier et al. 2005) que les zones côtières (Turner et Rabalais 1994; Lancelot 1995; Lancelot et al. 2007; Casabianca et al. 2012). En mer, les marées vertes en décomposition (Perrot et al. 2014) ou l'accumulation de mucus sur les plages (Lancelot et al. 2011) causent des pertes sérieuses dans les secteurs de la pêche et du tourisme.
Ces efflorescences algales ont donc des effets délétères et un coût important sur le plan environnemental et économique.

1 En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :
Grouz N. et al., (2016) – Evolution des blooms algaux en Seine et réduction des apports ponctuels en phosphore. Dans « Biogéochimie de l'Axe Fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

La compréhension du déterminisme de l'eutrophisation en rivière est complexe car en plus de l'apport en excès des nutriments et leurs teneurs relatives (rapport de Redfield qui décrit les besoins des algues en termes d'azote, de phosphore, mais aussi de silice), le débit est un facteur important à prendre en compte. De la source à l'exutoire du bassin versant, les rivières reçoivent des apports latéraux de débits qui constituent un facteur de dilution s'opposant à l'accroissement des peuplements d'algues même en absence de limitation des nutriments (Garnier et al. 1995; Meybeck et al. 1998; Billen et al. 2005; Garnier et al. 2005; Némery et Garnier 2007). Ce n'est que lorsque le taux de dilution hydraulique devient inférieur au taux intrinsèque de croissance des algues qu'un bloom peut se développer, pour autant que ses besoins en nutriments soient couverts.

L'axe majeur de la Seine, de la confluence avec la Marne à l'entrée de l'estuaire à Poses, est un écosystème fluvial à la fois très sollicité et profondément affecté par les activités humaines. L'intensité et la spécialisation de l'agriculture du bassin amont d'une part, les rejets des 12 millions d'habitants de l'agglomération parisienne d'autre part, conditionnent largement le fonctionnement de ce système, dont on attend par ailleurs un certain nombre de services, comme la fourniture d'eau potable, l'évacuation des eaux usées, la navigation, le maintien d'une faune aquatique diversifiée. Il y encore une vingtaine d'années, la Seine était périodiquement soumise à des épisodes d'anoxie liés aux rejets d'effluents urbains imparfaitement traités ; elle était en permanence le siège d'une activité nitrifiante métabolisant les rejets d'ammonium et consommant l'oxygène, ainsi que de blooms algaux aux conséquences néfastes en matière de qualité de l'eau (Garnier et al. 2001; Billen et al. 2007) .

Depuis une douzaine d'années, une amélioration spectaculaire du traitement des eaux usées parisiennes a été menée grâce à la dynamique créée par la mise en place de la directive cadre européenne sur l'eau conduisant à une profonde modification des cycles de l'azote et du phosphore dans la Seine fluviale en particulier. Les stations d'épuration (STEPs) retiennent aujourd'hui 80 % du phosphore des rejets urbains, ce qui, joint à la substitution des phosphates des poudres à lessiver, a conduit à limiter largement la charge de la Seine en cet élément. Le traitement de l'azote en STEPs par nitrification (2007) et dénitrification (2012) joue peu sur la dynamique phytoplanctonique en rivière, car l'azote est bien au-delà de la limitation dès les têtes de bassin, en raison de son apport diffus dominant par l'agriculture. L'objectif de notre étude est d'étudier les répercussions de ces modifications sur le fonctionnement de l'écosystème fluvial, en matière d'eutrophisation en se focalisant sur les sources du phosphore et sa dynamique de sorption-désorption. L'hypothèse est qu'une utilisation du chlorure ferrique pour le traitement en station d'épuration a pu modifier cette dynamique.

2 Stratégie d'échantillonnage et méthodes analytiques et expérimentales

Afin de répondre à la question du déterminisme du développement algal à l'origine de problèmes posés par le traitement de l'eau potable essentiellement, différentes investigations ont été menées à l'échelle du bassin de la Seine :

- Des profils longitudinaux dans l'axe Marne essentiellement, mais aussi en Oise et Seine en lien avec une étude Veolia
- Des expériences de limitation par le phosphore
- Des expériences d'adsorption et de désorption du phosphore
- L'analyse des données de suivis à long terme de la qualité d'eau à Saint-Maurice, Conflans et Poses (Suivi du RNB et nos propres suivis dans le cadre du Piren-Seine).

2.1 Le domaine de l'étude

Avec une surface de bassin versant de 76000 km² (au Havre), le bassin de la Seine représente 12 % du territoire national avec une population de 17.5 millions, soit plus du quart de la population française. Le bassin versant de la Seine est presque entièrement situé dans le Bassin sédimentaire parisien. La composition géologique du bassin est largement dominée par des roches sédimentaires carbonatées organisées en auréoles concentriques.

Le relief du Bassin est peu accidenté avec des altitudes généralement inférieures à 300 m : seul 1 % de la surface du bassin dépasse l'altitude de 550 m, sauf dans le Morvan où les altitudes culminent à 900 m. Ces altitudes modérées expliquent les faibles pentes des cours d'eau (0.01 à 0.03 m / 100 m), le bassin étant peu enclin à l'érosion. Le Bassin de la Seine est sujet à un climat tempéré et humide avec une pluviométrie bien répartie au cours de l'année. La pluviométrie moyenne annuelle sur le bassin est de 745 mm.an^{-1}(1970-2004) avec une évapotranspiration potentielle de 759 mm.an^{-1} (Viennot et al. 2009).
Le régime hydrologique est marqué par de hautes eaux hivernales et des étiages estivaux. Sur les 25 dernières années, les débits moyens à l'exutoire sont de 527 m^3.s^{-1} à Poses.
Trois principaux barrages-réservoirs ont été construits depuis 1966, en dérivation de la Seine (1966), de la Marne (1974) et de l'Aube (1991) pour écrêter les crues et modifier les débits à l'aval totalisant une capacité de stockage maximale de 725 Mm^3.
L'occupation du sol dans le Bassin de la Seine en 2006 se répartit entre 52 % de terres arables, 12 % de prairies permanentes, 24 % de surfaces forestières, 6 % de surfaces urbanisées et 6 % d'autres occupations du sol (plans d'eau, divers,…).

L'agriculture du Bassin de la Seine est la plus productive de France. La taille moyenne des exploitations atteint 68 ha contre 42 ha en moyenne nationale. L'agriculture représente la principale activité dans le Bassin de la Seine en termes de surface puisqu'elle couvre à elle seule plus de 60 % du territoire.

La répartition de la densité de population est très hétérogène dans le Bassin de la Seine avec une concentration importante au niveau des grandes villes et en particulier au niveau des cours d'eau (85.5 % de la population vit en zone urbaine contre 14.5 % en zone rurale). En moyenne, la densité de population est de plus de 200 hab.km-² (le double de la moyenne nationale) (Figure 1). Cette population se concentre dans l'agglomération parisienne et le long de l'axe principal de la Seine en aval de Paris, ainsi que dans l'estuaire de Rouen jusqu'au Havre. En Ile-de-France, on atteint rapidement des densités de 500 hab.km-². Cette répartition conduit à l'application de fortes pressions anthropiques sur les rivières à bas débits.

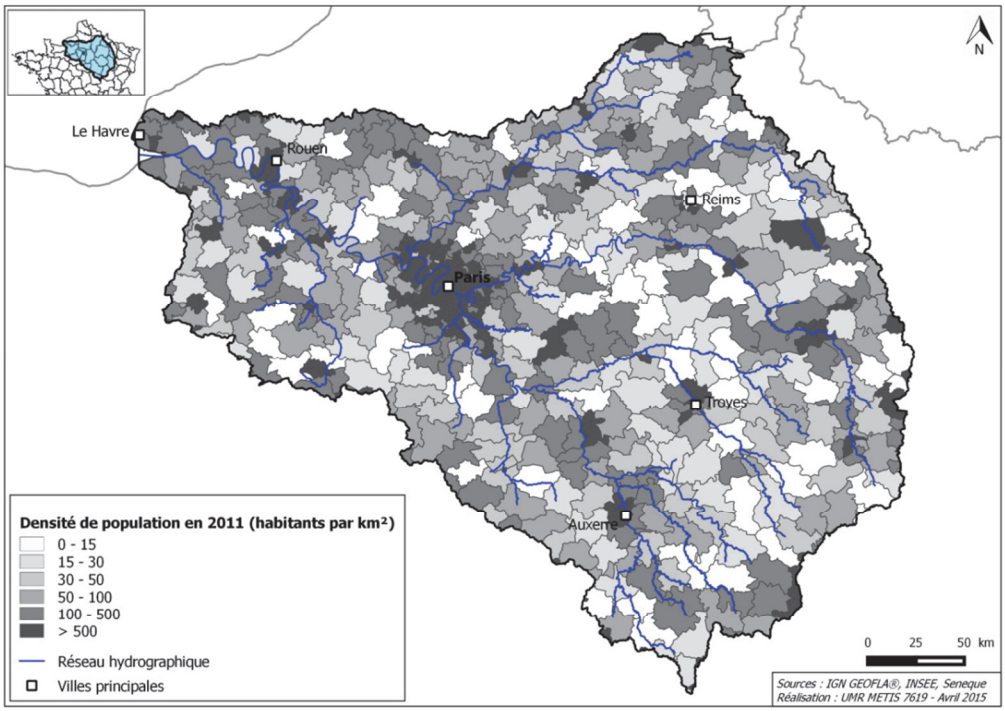


Figure 1 : Densité de population et réseau hydrographique du bassin versant de la Seine

Cinq usines, implantées dans la petite couronne, assurent actuellement l'essentiel de l'épuration des eaux usées de l'agglomération. Il s'agit de l'usine Seine Aval, connue précédemment sous le nom de station

d'épuration d'Achères et des usines Seine Centre à Colombes, de Marne Aval à Noisy-le-Grand, de Seine Amont à Valenton et Seine Grésillons à Triel-sur-Seine. L'usine Seine Aval, située à 60 km en aval du centre de Paris, est la plus importante (Figure 2). La gestion des eaux usées urbaines a accaparé l'essentiel des efforts des gestionnaires publics (Agence de l'Eau et collectivités) tout au long du XXe siècle. Les principaux problèmes posés par les rejets ponctuels urbains de matière organique, de phosphore et d'azote ont ainsi été résolus dans les années récentes.

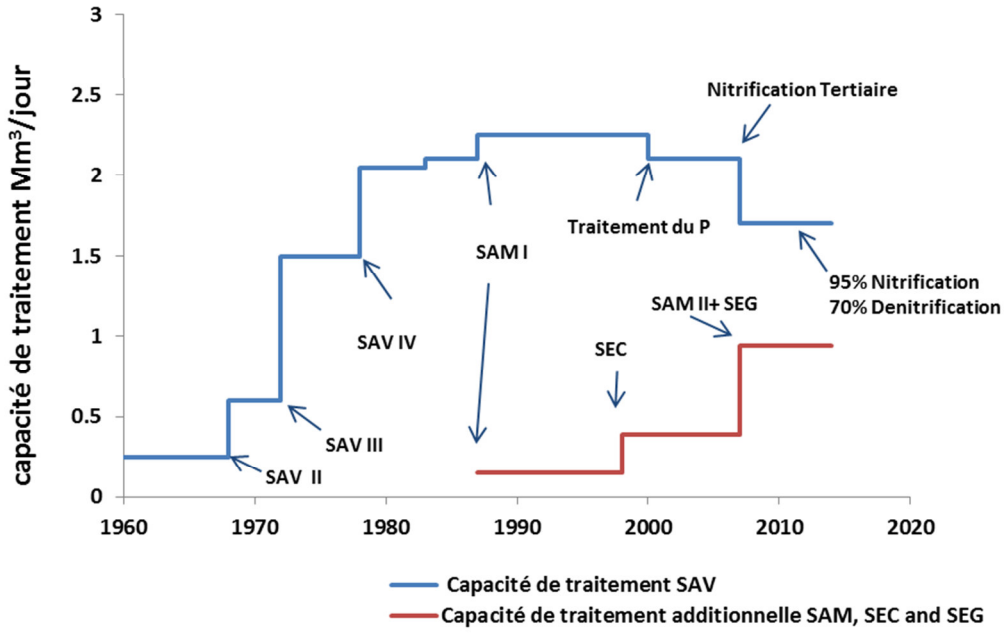


Figure 2 : Evolution de la quantité d'eau traitée à la station Seine Aval (SAV) et dans les autres stations d'épuration additionnées (SAM: Seine Amont, SEC : Seine Centre, SEG : Seine Grésillons)

2.2 Stratégie d'échantillonnage

Des prélèvements ont été effectués sur un profil longitudinal d'environ 700 km, du réservoir Marne à l'estuaire de Seine (Figure 3) de 2010 à 2014 au cours de douze campagnes (entre avril et octobre).

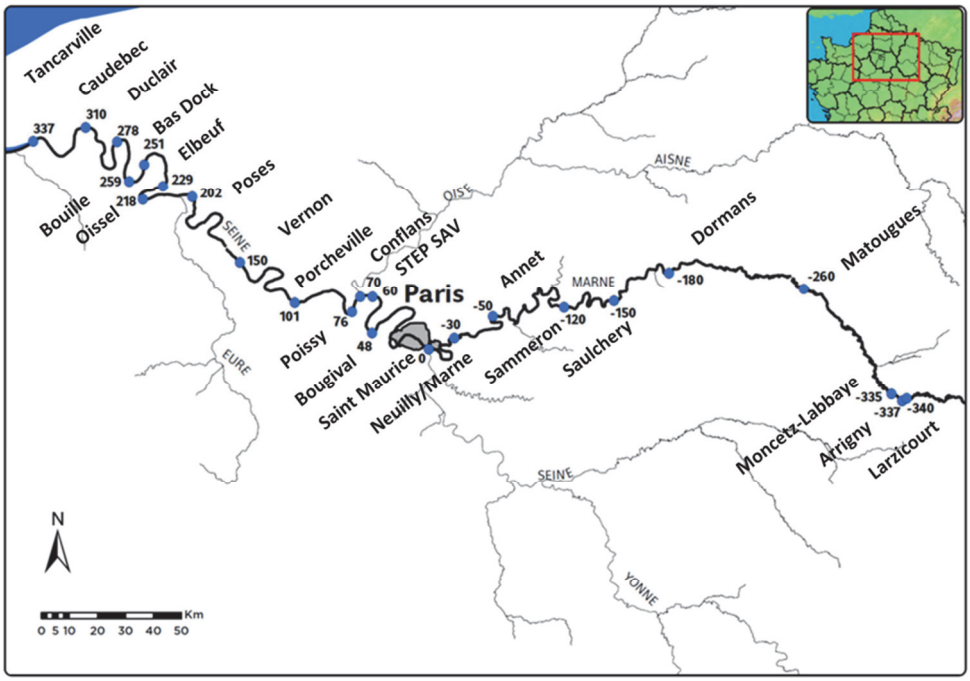


Figure 3 : Stations de prélèvements dans l'axe principal de la Marne (-350km à 0km) de l'aval des barrages-réservoirs à Saint-Maurice (0 km) et dans la basse Seine (0 à 350 km) de Saint-Maurice à Tancarville en passant par Paris : les stations de mesures ou de prélèvements sont identifiées par leur PK, soit la distance en km par rapport à la confluence entre le cours d'eau de la Seine et de la Marne (PK = 0) dans le sens de l'écoulement de l'eau.

Les prélèvements ont été réalisés au seau à partir de ponts ou pontons. 10 L d'eau sont stockés dans un bidon pour un conditionnement au retour au laboratoire (entre 2 et 5 h) pour les analyses des matières en suspension (MES), des nutriments (N, P, Si) et de la chlorophylle *a*. Les prélèvements pour les comptages et déterminations du phytoplancton sont effectués sur le terrain et conservés au lugol (2 %). Les mesures de la température, oxygène dissous, pH sont effectuées directement sur le terrain.

2.3 Méthodes analytiques et expérimentales

2.3.1 Les comptages et les déterminations phytoplanctoniques

Les comptages et déterminations du phytoplancton ont été réalisés par le bureau d'études Bec'eau (Thonon-les-Bains) selon la norme AFNOR 15204 qui reprend la méthode d'Utermöhl (1958).
Les comptages sont réalisés au microscope, après sédimentation dans des cuvettes à sédimentation de 50 ml, 25 ml ou 10 ml selon la concentration algale de l'échantillon. La sédimentation est d'environ 4 h par cm de cuvette, dans un endroit sans vibration à l'abri de la lumière.

Le comptage est réalisé sur plusieurs champs choisis aléatoirement dans la chambre de comptage au grossissement 640x (objectif 40x, optovar 1,6x, oculaires 10x), après avoir vérifié à l'objectif 20x que les cellules phytoplanctoniques soient bien réparties sur la chambre et que la densité cellulaire soit suffisante. Un minimum de trente champs est compté et le déplacement d'un champ à l'autre doit se fait de manière aléatoire. Pour chaque échantillon, un minimum de 400 individus vivants (avec plastes) est dénombré.

Les organismes sont déterminés à l'espèce pendant le comptage (parfois au genre pour certains organismes). Une estimation des biovolumes cellulaires est effectuée sur la base de formes géométriques simples.

Les résultats seront exprimés en nombre de cellules par litre d'échantillon (abondance) et en millimètres cubes par litre (biovolume), convertis en µg de poids frais (PF) par la conversion 10^6 μm^3 =1µg.

2.3.2 Les mesures de la chlorophylle, des matières en suspension et des nutriments

La chlorophylle a été mesurée par la méthode de Lorenzen (1967). Phosphates, silice, nitrate et ammonium ont été analysés par des méthodes colorimétriques selon Eberlein et Kattner (1987), Rodier (1984), Jones (1984) respectivement. Les MES ont été analysées par pesée après séchage à 100 °C du matériel recueilli sur un filtre GF/F pré-pesé.

3 Les blooms algaux en Seine

Alors que l'absence de blooms phytoplanctoniques depuis les années 2007 semblerait être attribuée à une diminution régulière de la concentration en phosphates, le bloom exceptionnel observé en 2011, du même ordre que ceux observés au début des années 1990, montre que les concentrations en phosphates ne sont pas toujours limitantes (Figures 4 et 5).

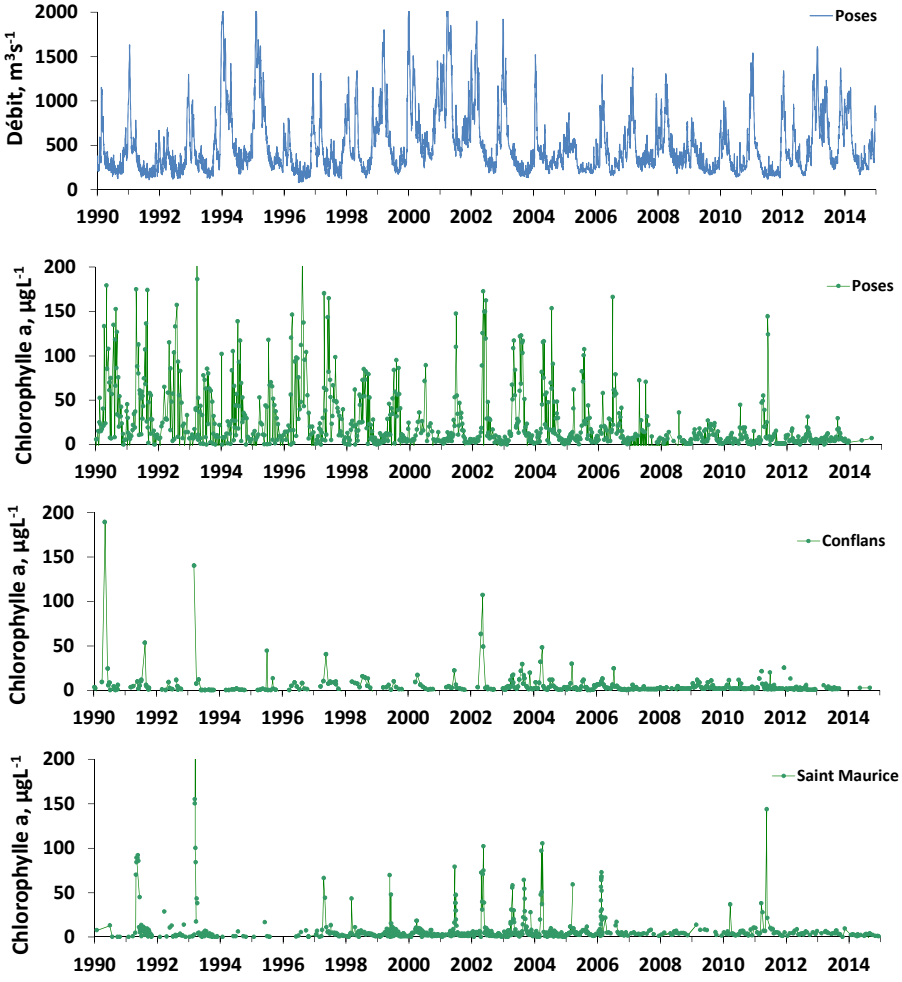


Figure 4 : Evolution du suivi à long terme du débit à Poses et variations interannuelles des concentrations en chlorophylle a à trois stations de mesure (de haut en bas : Poses et Conflans-Saint-Honorine en Seine et Saint-Maurice en Marne)

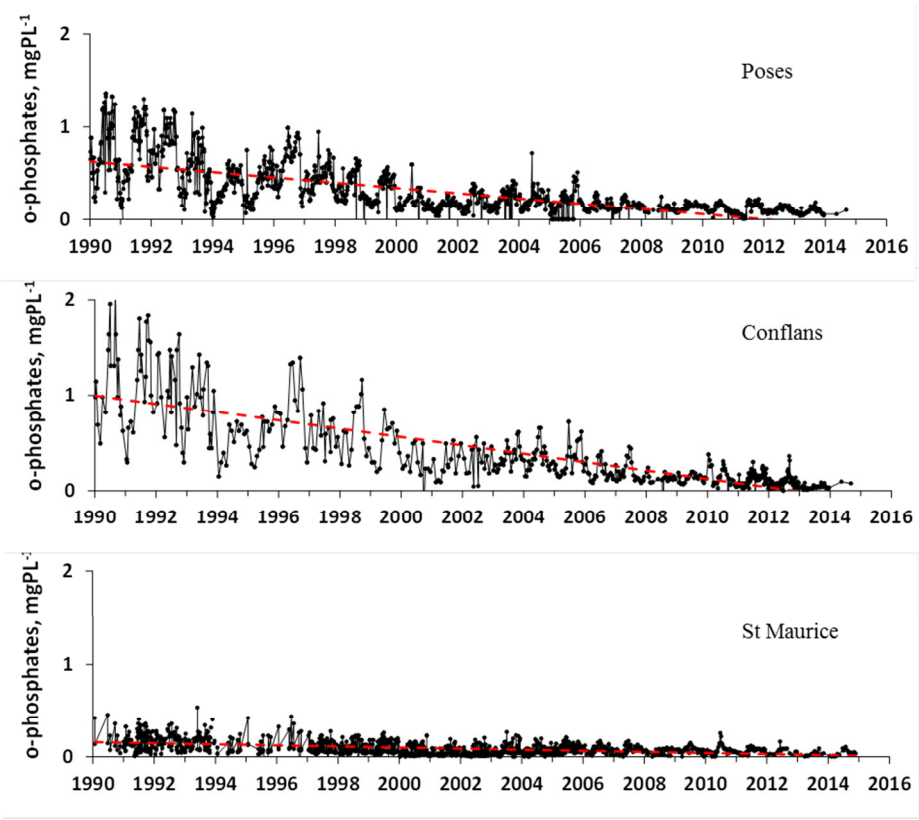


Figure 5 : Evolution du suivi à long terme des variations de concentrations en ortho-phosphates aux trois stations de mesure (de haut en bas : Poses et Conflans-Saint-Honorine en Seine et Saint-Maurice en Marne)

4 La cascade du phosphore

L'absence de forme gazeuse du phosphore, et la faible solubilité des ortho-phosphates ainsi que leur potentiel d'adsorption sur les particules minérales, limitent très fortement la mobilité environnementale de cet élément dans les conditions naturelles. Les écosystèmes terrestres ont la capacité d'accumuler à long terme du phosphore dans la biomasse et dans la matière organique des sols. La minéralisation de cette matière organique alimente la croissance des autotrophes permettant un cycle du phosphore fermé très efficient. Les pertes sous forme dissoute, par lixiviation, sont extrêmement faibles et le phosphore est transféré des milieux terrestres au milieu aquatique essentiellement par érosion.

Dans ces conditions naturelles, on comprend que le phosphore soit l'élément limitant principal de la croissance des plantes aquatiques dans les eaux douces (Grobbelaar et House 1995; Reynolds et Davies 2001; Mainstone et Parr 2002; Jarvie et al. 2006). En effet, les apports d'azote y sont proportionnellement plus importants (relativement aux besoins des algues caractérisés par les rapports molaires de Redfield), en raison de la mobilité plus grande de cet élément, et de la capacité de certains microorganismes azotrophes d'enrichir le milieu en azote à partir du pool d'azote atmosphérique.

Les deux principaux types de transport du phosphore des sols (terres agricoles) vers les eaux de surface se font par voie diffuse :

- L'érosion et l'eau de ruissellement
- L'écoulement souterrain et l'écoulement des tuyaux de drainage.

Toutefois, avec une population croissante et des activités humaines augmentant en parallèle, les apports ponctuels d'eaux usées urbaines ont depuis longtemps été responsables de la plus grande partie des apports de phosphore aux eaux de surface. Ces apports résultent de l'accroissement de la collecte centralisée des eaux usées et de leurs rejets, sans traitement suffisant, dans le milieu naturel.

Alors que le phosphore diffus est essentiellement adsorbé sur les particules, échangeable avec la colonne, la charge provenant de ces sources ponctuelles est généralement facilement biodisponible sous forme d'ortho-phosphates. La biodisponibilité du phosphore d'origine diffuse dépend de l'équilibre adsorption/désorption s'établissant avec les matières en suspension (Némery et al. 2005). En effet, le contenu en phosphore de la matière en suspension s'équilibre naturellement tout au long du transfert d'amont en aval avec les concentrations en ortho-phosphates dans la colonne d'eau ; ce n'est qu'une fois en zone estuarienne, lors du mélange progressif avec l'eau de mer très appauvrie en phosphore, que celui-ci se désorbe (Némery et Garnier 2007).
Les apports ponctuels dominent largement les apports diffus dans les années 1980, et encore au début des années 1990, quand leur charge devient équivalente à celle des apports diffus, restés relativement stables pendant cette chronique de trente années (Figure 6). Désormais, la charge diffuse est légèrement supérieure à celle ponctuelle.

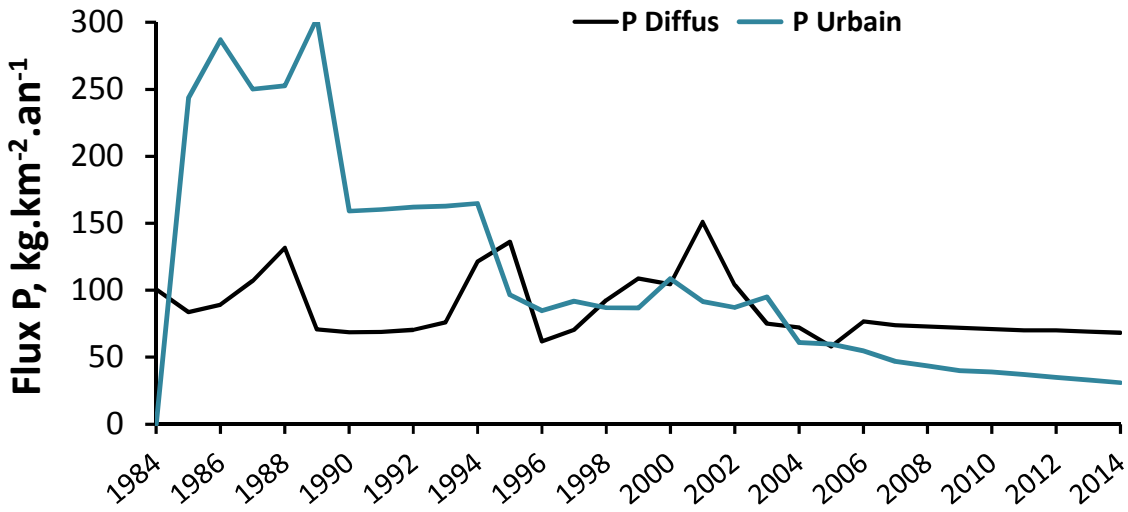


Figure 6 : Reconstitution de l'évolution des apports ponctuels et diffus de phosphore au réseau hydrographique de la Seine (Garnier et al. 2013) ***de 1984 à 2014***

Les changements récents intervenus dans la maîtrise des apports ponctuels urbains de phosphore, et dans une moindre mesure sur les flux diffus d'origine agricole, ont pu considérablement modifier la distribution du phosphore dans le réseau hydrographique de la Seine.

4.1 Spéciation du phosphore dans la Seine

Les mesures effectuées entre 2010 et 2014 en profils longitudinaux de l'amont (axe Marne) à l'aval (Basse Seine) de l'agglomération parisienne permettent de préciser les processus qui affectent la dynamique du phosphore dans ce secteur (Aissa-Grouz, 2015 ; Aissa-Grouz et al, soumis). Elles montrent un accroissement des concentrations en ortho-phosphates (PO_4^{3-}) aux environs de la station d'épuration Seine-Aval. Les concentrations en phosphates sont de l'ordre de 30-50 µgP.L^{-1} dans l'axe Marne, parfois proches de la limite de détection lors de période de développement algal, alors qu'elles sont proches de 100-150 µgP.L^{-1} à l'aval. Les ortho-phosphates, dissous, n'augmentent pas davantage dans le secteur estuarien. Le phosphore total s'accroit au contraire, de manière spectaculaire en lien avec le maximum de matière en suspension dans l'estuaire, et en particulier dans le bouchon vaseux qui se situe autour de Tancarville en bas débits estivaux. La part des ortho-phosphates dans le phosphore total est de l'ordre de 57 % pour l'ensemble des profils, avec une augmentation d'amont en aval, puis une chute très nette à 30 % dans le secteur du bouchon vaseux (Figure 7).
En considérant les valeurs de carbone organique particulaire mesurés lors des différents profils et un rapport de C/P = 41, on peut estimer le phosphore organique particulaire (POP). En soustrayant les PO_4 et le POP au

phosphore total, on obtient le phosphore inorganique particulaire (PIP). En rapportant enfin, le POP et le PIP au phosphore total, il apparait que le POP représente une faible proportion par rapport au PIP (Figure 7).
Le rapport POP / Ptot varie faiblement le long des profils longitudinaux : il est d'environ 0.03 mais atteint 0.26 dans la zone du bouchon vaseux. Toutefois, ce résultat montre que le PIT représente désormais de loin la partie prépondérante du phosphore total. Le PIP est en moyenne plus important dans le secteur amont de la Marne (0.57) que dans la basse Seine (0.38). Le PIP semble donc plus influencé par les apports d'origine agricole des bassins amont (Aissa-Grouz, 2015).

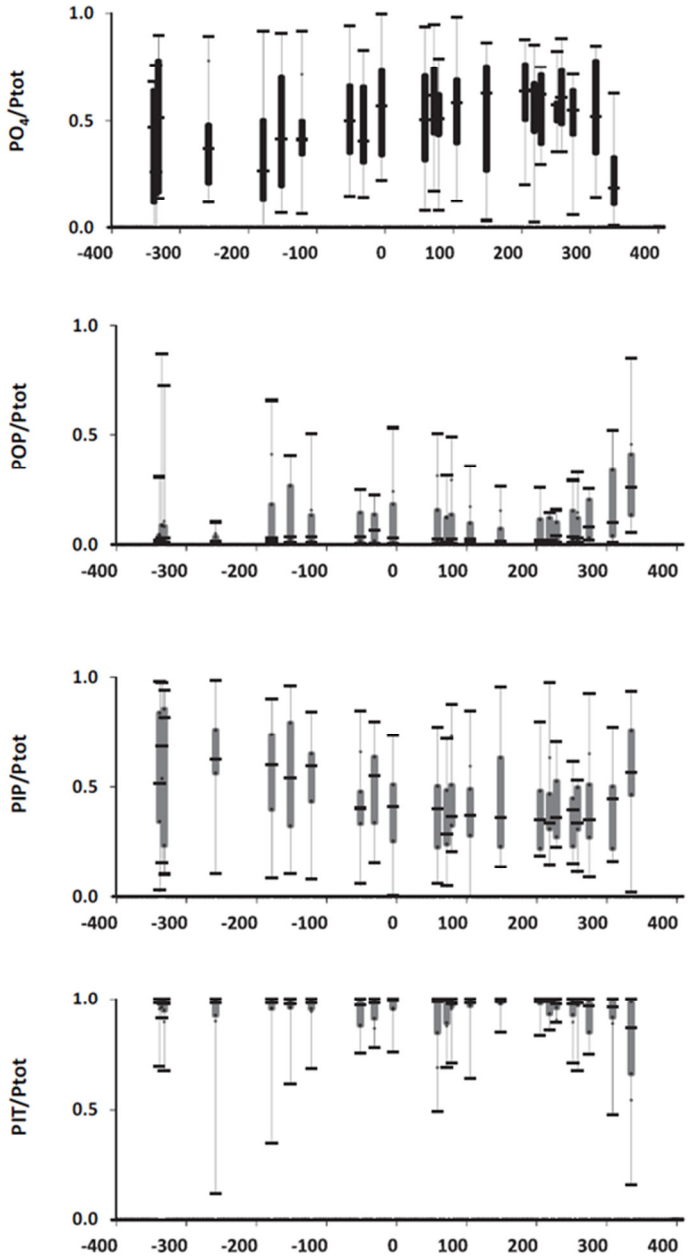


Figure 7 : Evolution moyenne du rapport PO_4/Ptot, rapport POP/Ptot, PIP/Ptot et PIT/Ptot sur les profils longitudinaux de la Marne et de la Seine

4.2 Les facteurs de contrôle des blooms algaux

4.2.1 L'adsorption/désorption du phosphore dans la Seine

Les longues chroniques de flux en phosphore à Poses montrent que de 290 kg $P.km^{-2}.an^{-1}$ dans les années 1980, le flux atteint 90 $kgP.km^{-2}.an^{-1}$ en 2007 et 70 $kgP.km^{-2}.an^{-1}$ en 2014 grâce à la généralisation des traitements du phosphore dans les stations d'épuration. Ces traitements utilisent un procédé à trois étapes incluant la coagulation, la floculation et la décantation (Actiflo process ©), basé sur un ajout de $FeCl_3$ soupçonné d'avoir modifié les paramètres d'adsorption du phosphore. En effet, alors que les simulations des blooms algaux par le modèle Riverstrahler reproduisaient assez fidèlement les observations, des difficultés sont apparues avec les changements de qualité du milieu. Avec la diminution drastique du phosphore, les blooms algaux ont été réduits en amplitude, mais s'ils étaient auparavant observés chaque année en raison de la diminution du débit au printemps, ils sont désormais épisodiques, ce que le modèle ne reproduit pas bien.

Quand le phosphore est adsorbé sur les particules, le processus d'équilibre est généralement décrit par l'équation de Langmuir, qui comprend deux paramètres :

- La capacité d'adsorption maximale sur les particules en suspension (MES), Pac en $mgP.g-^{1}MES$)
- La constante de demi-saturation, Kps en $mgP.L^{-1}$).

Les observations réalisées dans le réseau hydrographique de la Seine avant 2003 avaient montré des valeurs des paramètres d'adsorption du phosphore sur les MES de :

- Pac = 0.0055 $mgP.mgMES^{-1}$ soit 0.18 $\mu molP.mgMES^{-1}$
- KPs = 0.7 $mgP.L^{-1}$ soit 22 $\mu M.L^{-1}$

Les expériences réalisées sur des MES et des sédiments à différentes stations de la Seine, sur les sols et sur les MES des effluents de la station SAV, ont montré que ces paramètres sont les plus élevés pour les MES des effluents (Pac : 0.05+/- 0.02 $mgP.mgMES^{-1}$, Kps : 0.32+/- 0.25 7 $mgP.L^{-1}$) ce qui conduit à des valeurs relativement élevées dans la Seine, à l'aval immédiat de la station SAV (Figure 8) (Aissa-Grouz, 2015; Aissa-Grouz et al, soumis). En comparaison les valeurs des sols sont Pac 0.0002+/- 8.2110^{-5} $mgP.mgMES^{-1}$; Kps : 0.21 +/- 0.13 $mgP.L^{-1}$).

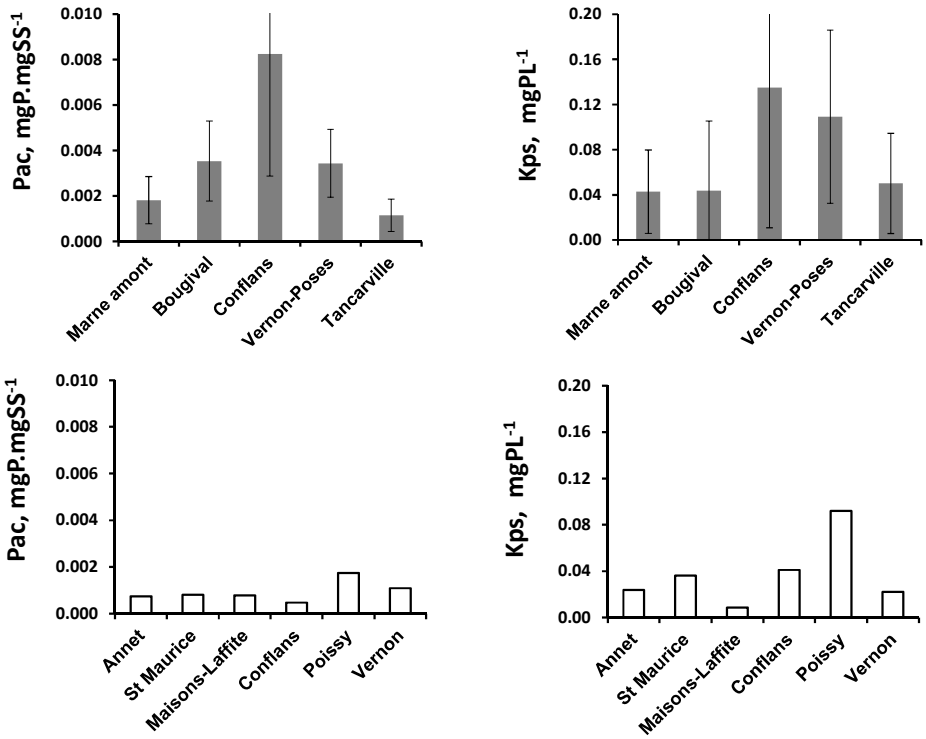


Figure 8 : Variations des paramètres Pac (capacité d'adsorption maximale sur les particules en suspension (MES), en mgP.g-^{1}MES) et Kps (constante de demi-saturation, en mgP.L^{-1}) pour les matières en suspension (haut) et les sédiments (bas)

En considérant à part les valeurs plus élevées des paramètres à l'aval du rejet des effluents, les valeurs sont assez similaires d'amont en aval, et ce sont ces moyennes que nous avons considérées :

- Pac = 0.003 mgP.mgSS^{-1} (0.1 µmol.mgSS^{-1})
- Kps = 0.04 mgP.L^{-1} (1.3 µmol.L^{-1})

4.2.2 La limitation par le phosphore

Des mesures effectuées à l'amont du réseau hydrographique de la Seine ont montré que le phosphore constitue le principal élément limitant de la croissance algale (Gamier et al. 1995), ce que nous avons confirmé en 2013, cette limitation se situant désormais plus en aval, par exemple à Saint-Maurice (Figure 9). En utilisant la méthode de traçage radioactif (^{14}C) selon la méthode de (Steeman-Neilsen 1952) sur des échantillons de rivière dans une gamme de concentrations en ortho-phosphates, Blanchouin (2013) a en effet montré une limitation du phosphore de 35 % sur une eau prélevée à Saint-Maurice au début du mois de mai 2013. Ces conditions de limitation permettent donc d'expliquer la diminution des blooms algaux dans un contexte de réduction des apports phosphorés. Toutefois, parmi la quinzaine d'expériences effectuées entre mai et mi-juillet 2013 sur les eaux de l'amont de Paris, seules trois expériences effectuées en mai ont mis en évidence une limitation.

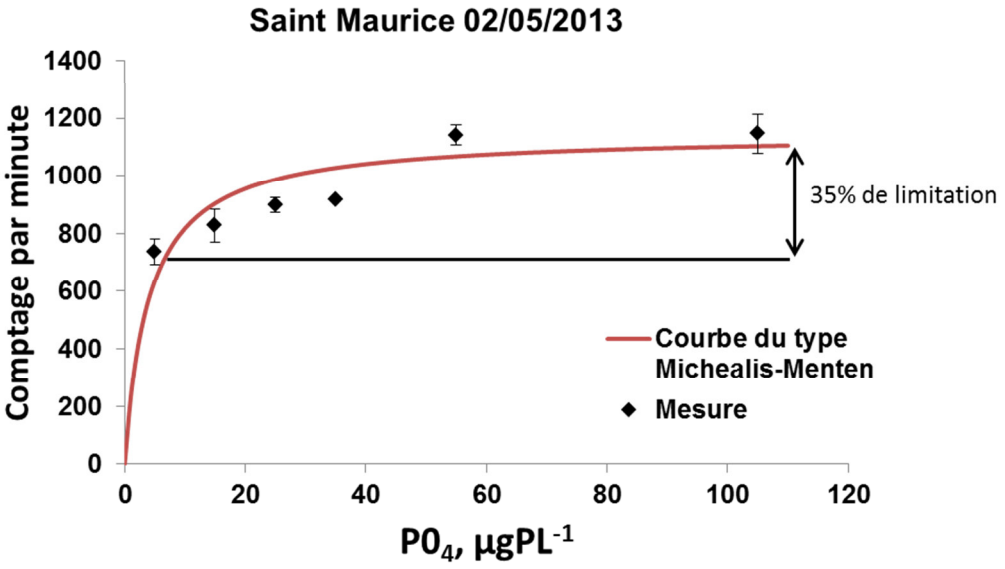


Figure 9 : Résultats d'une expérience de limitation par le phosphore. L'activité algale est exprimée en cpm (coup par minute correspondant au carbone radioactif incorporé par les algues par photosynthèse dans une gamme croissante de concentration en oPO4). Le pourcentage obtenu par le rapport des cpm sur une eau sans ajout et les valeurs du plateau aux plus fortes concentrations en oPO4 correspond à la limitation, ici 35% pour une eau de St Maurice le 2 mai 2013.

5 Profils longitudinaux de bas débits de 2010 à 2014

5.1 Variations spatiales des variables d'intérêt

Il est intéressant de noter qu'en moyenne la température augmente de 3 °C à l'amont à Poses et qu'elle diminue ensuite de nouveau dans la zone estuarienne influencée par les marées (Figure 10). Les teneurs en oxygène, contrairement à ce qui était observé avant l'amélioration des traitements (en matière organique et en azote), présentent un profil relativement stable, sans déficit notable à l'aval immédiat d'Achères et dans l'estuaire fluvial (Figure 10).

Les variations des concentrations en phosphore total présentent les mêmes tendances que celles des MES, ce qui confirme l'adsorption du phosphore aux particules. Le profil des concentrations en ortho-phosphates indique des valeurs de l'ordre de 0.02 mgP/L dans la zone non canalisée de la Marne, qui augmente à 0.050 mgP/L dans le secteur canalisé de l'aval, qui se densifie en population quand on entre dans un rayon de 100 km autour de Paris ((Figure 10). Compte tenu des constantes de demi-saturation de la croissance algale d'en moyenne 0.007 mgP/L pour les diatomées et de 0.046 mgP/L pour les chlorophycées, avec une variabilité assez importante autour de la moyenne, et fortement dépendante des espèces, les conditions environnementales sont effectivement proches de la limitation. L'adaptation des espèces, les variations des apports diffus ou ponctuels, les variations de débits, etc. peuvent donc modifier de manière irrégulière la limitation et le développement algal.

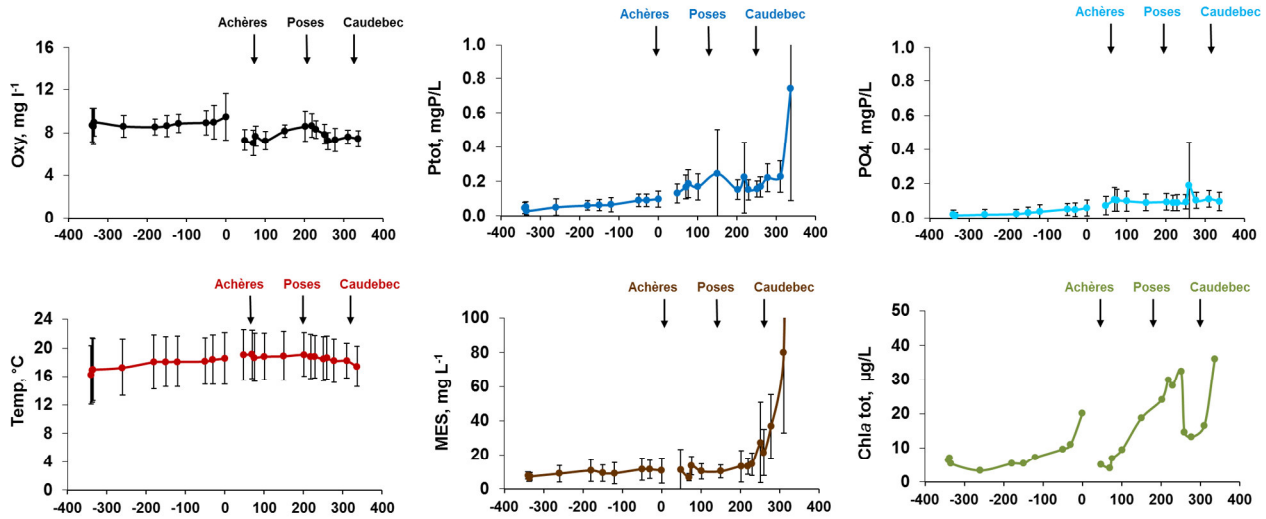


Figure 10 : Variations longitudinales de la moyenne (de haut en bas et de gauche à droite) des concentrations en oxygène dissous, de la température, des concentrations en phosphore et en matière en suspension, des concentrations en ortho-phophates et en chlorophylle a totale (chlorophylle a + phéopigments), lors des douze campagnes réalisées entre 2010 et 2014 pendant la période des bas débits (avril à octobre)

5.2 Variations spatiales de la composition phytoplanctonique

Au cours de cette période de 2010 à 2014, le seul bloom marquant observé a été celui de mai 2011, atteignant des valeurs de chlorophylle aussi élevées que celles que nous obtenions dans les années 1990 (jusqu'à 200 µg/L Chl*a* tot). A cette occasion, des déterminations des espèces phytoplanctoniques et des comptages ont été réalisés et comparés avec une année sans bloom majeur comme en 2010 (Figure 11).

Les principaux groupes algaux sont dominés par les chlorophycées et les diatomées, comme l'avait montré Gamier et al. (1995) dès le début des années 1990 (Figure 11). En 2011, le groupe nommé « autres » est particulièrement bien représenté par les Dinoflagellés (genre *Peridinium*, de grande taille, ce qui explique l'importante biomasse, cf. courbe violette) dominant à l'amont (Neuilly et Saint-Maurice) alors qu'en 2010, ce groupe « autres » comporte surtout des Cryptophycées (bien développées à l'aval, Vernon et Poses) et des Cyanobactéries. Ces deux profils montrent combien la structure et la dynamique des peuplements phytoplanctoniques sont variées, bien que la liste des espèces soit proche des années 1990 : les espèces dominantes changent, de même que l'amplitude de leur abondance, biomasse ou concentrations en chlorophylle (trois grandeurs qui ne sont pas nécessairement corrélées selon la taille des espèces) ; les oscillations dans l'espace se déplacent, avec des périodes plus ou moins longues, dépendant des temps de séjours (Gamier et al. 1995).

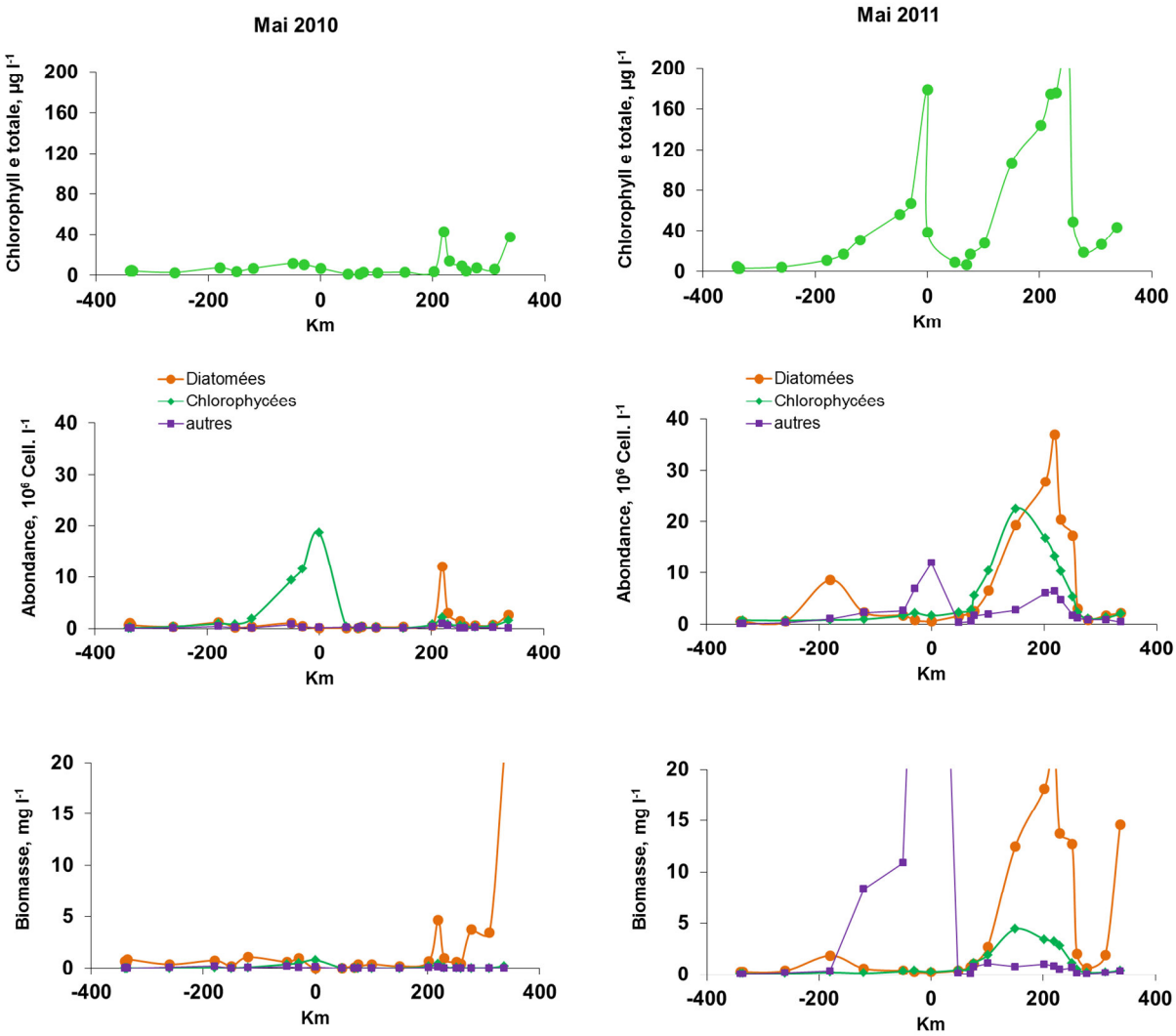


Figure 11 : Variations longitudinales des concentrations en chlorophylle (haut) de l'aval du réservoir Marne (km -350) à Saint-Maurice et de Paris à l'estuaire de Seine, à Tancarville (km +350). Le km 50 correspond à l'aval d'Achères. Abondance totale (10^6 cellules.L^{-1}) et biomasse (mg.L^{-1} en poids frais) des principaux groupes de phytoplancton. Comparaison des profils de mai 2010 et 2011, avec des débits respectifs de 282 et 184 $m^3.sec^{-1}$

6 Modélisation du phytoplancton en Seine et état de l'eutrophisation

Le modèle Seneque-Riverstrahler, mis au point dans les années 1990 (Billen et al. 1994; Gamier et al. 1995) permettait à l'époque de bien prévoir les blooms algaux récurrents au printemps en amont et en aval de Paris. Les épisodes beaucoup plus erratiques qui caractérisent aujourd'hui la nouvelle dynamique du phytoplancton en Seine sont moins bien simulés par le modèle (Thieu et al. 2010; Passy et al. 2013) dans un contexte de changements profonds de la qualité de l'eau, sur une longue chronique. En particulier le modèle ne reproduit plus aujourd'hui les absences de blooms observées depuis quelques années.

6.1 Exploration des nouveaux paramètres d'adsorption du phosphore (bottom up)

Les nouveaux paramètres de l'adsorption des phosphates obtenus au cours de cette phase 6 du PIREN sont donc utilisés en comparaison des précédents, 0.003 mgP.mg^{-1} MES (0.1 µmolP.mg^{-1}MES) pour le Pac 0.04 mgP.L^{-1} (1.3 µmolP.L^{-1}). Ce changement des valeurs des paramètres résulterait de la généralisation du traitement du phosphore en stations d'épuration dans l'ensemble du bassin, augmentant le pouvoir d'adsorption des matières en suspension (en raison de l'ajout de chlorure ferrique) dans le réseau hydrographique de la Seine.

Pour mémoire les paramètres précédents étaient de 0.0055 mgP.mg^{-1}MES (0.18 µmolP.mg^{-1}MES) pour le Pac et 0.68 mgP.L^{-1} (22 µmolP.L^{-1}) pour le Kps d'après les expérimentations menées au début des années 2000 (Némery et Garnier, 2007; Billen et al., 2007).

Le modèle Seneque-Riverstrahler a alors été appliqué à la simulation de l'ensemble de la chronique 2000-2014, en utilisant les nouveaux paramètres d'adsorption (Pac = 0.1 µmolP/mgMES et Kps = 1.3 µmolP/l). Les résultats aux stations Saint-Maurice et Poses sont montrées aux figures 12 et 13. La simulation avec les paramètres précédents est également présentée pour comparaison (Aissa-Grouz, 2015).

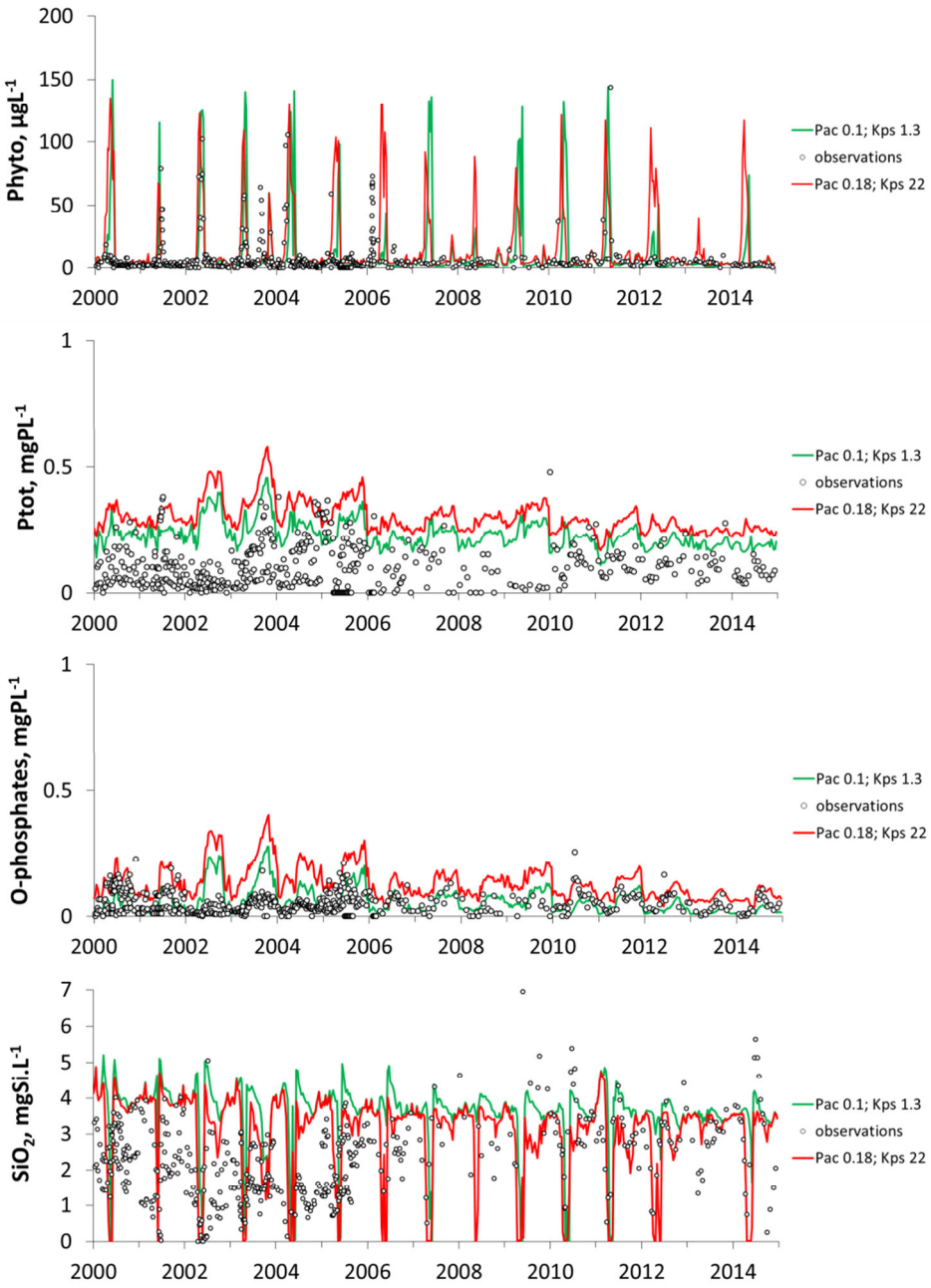


Figure 12 : Comparaison de la simulation des variations interannuelles (2000-2014) des concentrations en chlorophylle a, en ortho-phosphates, phosphore total et silice à Saint-Maurice avec le nouveau jeu de paramètres de l'adsorption du phosphore (en vert) et le précédent (en rouge)

Le modèle simule des pics algaux dont le phasage temporel est assez correct pour la période 2000-2006 à Saint-Maurice (Figure 12). Généralement, le début des pics pour les simulations avec les nouveaux paramètres est retardé par rapport aux anciens paramètres. Deux pics algaux sont prévus par le modèle en 2003, comme observé. Pour les années 2006, 2007 et 2014, l'accord est mal réalisé : le pic algal prévu en 2006 est trop tardif ; en 2007 et 2014, le modèle prévoit un bloom, d'assez faible amplitude toutefois, là où les observations n'en montrent pas (Aissa-Grouz, 2015).

Toutefois, une amélioration dans la simulation de la chlorophylle totale avec les nouveaux paramètres réside dans le fait qu'on ne simule presque plus de pics en 2013 et que les blooms prévus en 2008 et 2012 sont

amoindris en intensité (Figure 12). Les performances du modèle Seneque-Riverstrahler en termes de simulation des concentrations en ortho-phosphates et phosphore total avec ces nouveaux paramètres sont améliorées par rapport aux paramètres précédents, même si les simulations ont tendance à surestimer les valeurs observées (Aissa-Grouz, 2015).

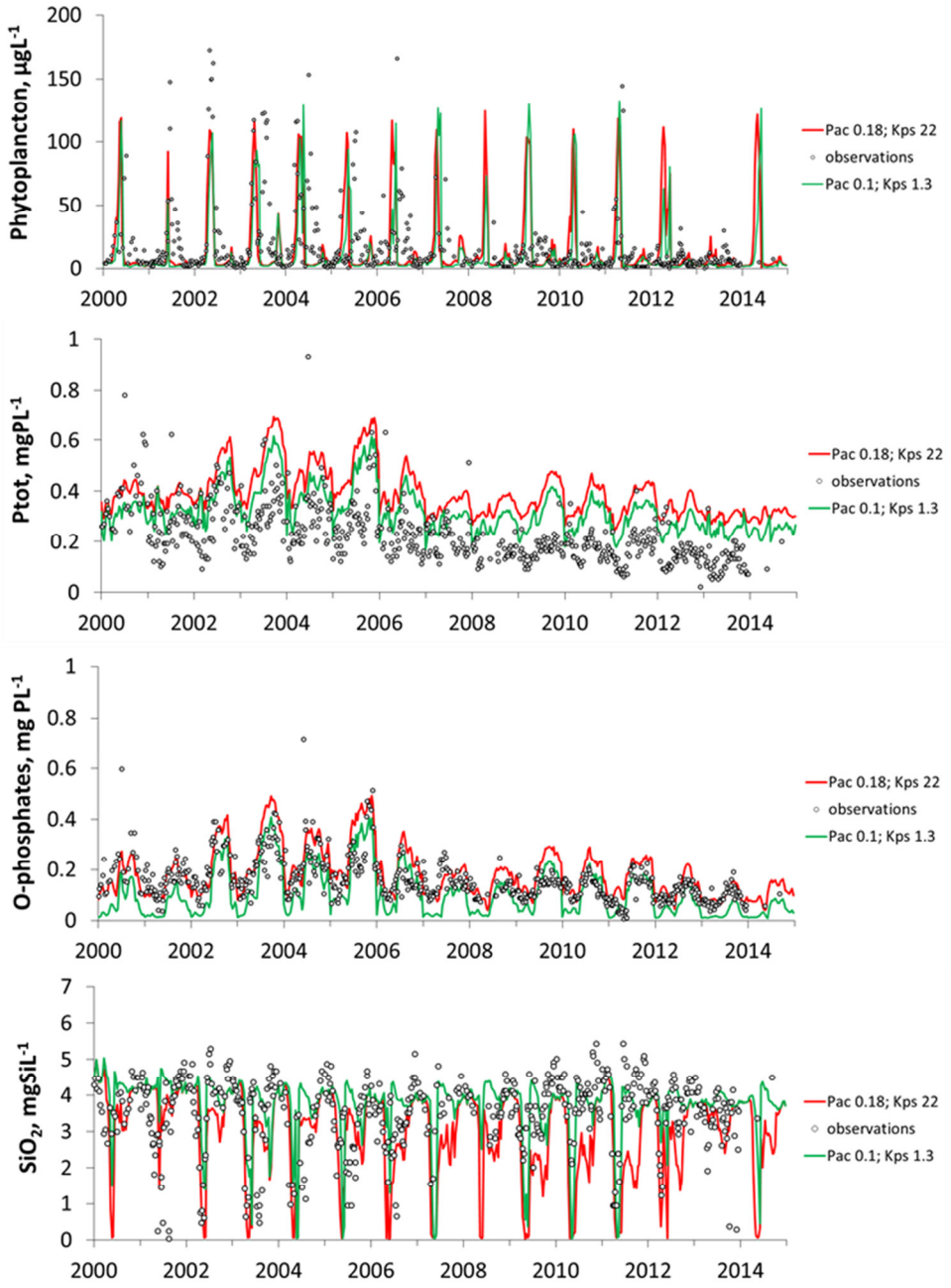


Figure 13 : Comparaison de la simulation des variations interannuelles des concentrations en chlorophylle a, en orthophosphates, phosphore total et silice à Poses.

Dans le cas des simulations à Poses, la tendance générale des pics est à la sous-estimation des observations, sauf dans les cas des années 2007, 2008 et 2014 pour lesquelles le modèle surestime, comme à Saint-Maurice, les observations lors des blooms (Figure 12).
Les variations de concentrations en silice sont le reflet de la consommation par les diatomées, mieux simulées à Poses qu'à Saint-Maurice (Figures 12 et 13). Il est possible que la consommation de la silice, plus

importante à Saint-Maurice que ce qui est simulé, soit liée à des processus de consommation par des diatomées benthiques, non prise en compte dans le modèle RIVE des processus (Flipo et al. 2004).

Même après révision des paramètres d'adsorption des phosphates, il apparait que les performances du modèle Seneque-Riverstrahler, ne soient pas encore optimales, à moins que l'acquisition des données ne soit par ailleurs pas assez fréquente pour saisir des pics fugaces dans un contexte de limitation épisodique par le phosphore.

6.2 Exploration des facteurs de contrôle biologiques (top-down)

Afin d'améliorer davantage la modélisation de la dynamique du phytoplancton, des simulations ont été réalisées avec le modèle Seneque-Riverstrahler pour explorer les paramètres des cinétiques des processus top down, essentiellement biologiques, à travers la consommation des algues par les filtreurs (moules et zooplancton), l'assimilation d'azote par le phytoplancton et le processus de lyse par les virus. Il s'agit notamment de ralentir la brusque chute des blooms algaux, qui semble plus progressive, selon les données d'observation, que celle simulée avec les seuls changements des paramètres de la cinétique du phosphore.

Des tests avec le modèle ont été conduits au niveau de la Seine à Poses et de la Marne à Saint-Maurice, pour trois années : 2007, 2011 (présence de blooms) et 2012 (absence de blooms).
Les facteurs de contrôle top down susceptibles d'influencer la dynamique du phytoplancton ont été étudiés, selon sept tests, toute chose égale par ailleurs (Figure 14) :

- la densité de moules (Dreissènes) qui consomment le phytoplancton par aspiration – filtration.
    - Le test 1a diminue la densité de moules (de 500 à 100 individus/m²).
    - Le test 1b supprime totalement les moules de la modélisation (0 individu/m²).
      Il semble en effet qu'après une explosion massive des Dreissènes en Marne canalisée, leur concentration ait diminuée dans les années 2000 (Akopian et al., 2004).
- les paramètres cinétiques et physiologiques du zooplancton, consommateur de phytoplancton, notamment ses taux de croissance et de filtration.
    - Le test 2a diminue de moitié le taux de croissance optimal du zooplancton, par rapport à la simulation de référence, soit de 0.025 h^{-1} et 0.015 h^{-1} à 0.0125 h^{-1} et 0.0075 h^{-1} pour les deux groupes pris en compte (cf. Garnier et al., 2002 pour la liste et valeurs des principaux paramètres).
    - Le test 2b augmente le taux de filtration maximal du phytoplancton par le zooplancton cladocérien (micro-crustacés) de 0.05 h^{-1} à 0.4 h^{-1}.
- l'assimilation d'azote par le phytoplancton, processus nécessaire au développement de ce dernier.
    - Le test 3 diminue la constante de demi-saturation vis-à-vis de l'azote de 1 µmol N/l à 0.01 µmol N/l pour les diatomées et les chlorophycées et de 1 µmol N/l à 0.1 µmol N/l pour les cyanobactéries.
- la prolifération de virus favorisant la mortalité du phytoplancton. Dans la simulation de référence, la mortalité due aux virus est décuplée de juin à décembre, lorsque la concentration en phytoplancton dépasse un certain seuil (200 µgChl *a*/l de diatomées ou de chlorophycées, 60 µgChl *a*/l de cyanobactéries) :
    - Le test 4a permet cet accroissement de la prolifération virale quelle que soit la période de l'année, lorsque le seuil sus-cité est atteint.
    - Le test 4b supprime le décuplement de la prolifération virale, quelles que soient la saison et la concentration en phytoplancton.

Ces différents tests n'ont pas permis de mettre évidence des variations significatives par rapport à la simulation de référence, en particulier la retombée progressive des blooms algaux n'a pas été mieux simulée

(Figure 14). Ces résultats montrent que la simulation de la dynamique du phytoplancton dans le bassin versant de la Seine avec le modèle Seneque-Riverstrahler semble peu sensible à la variation des paramètres explorés ici.

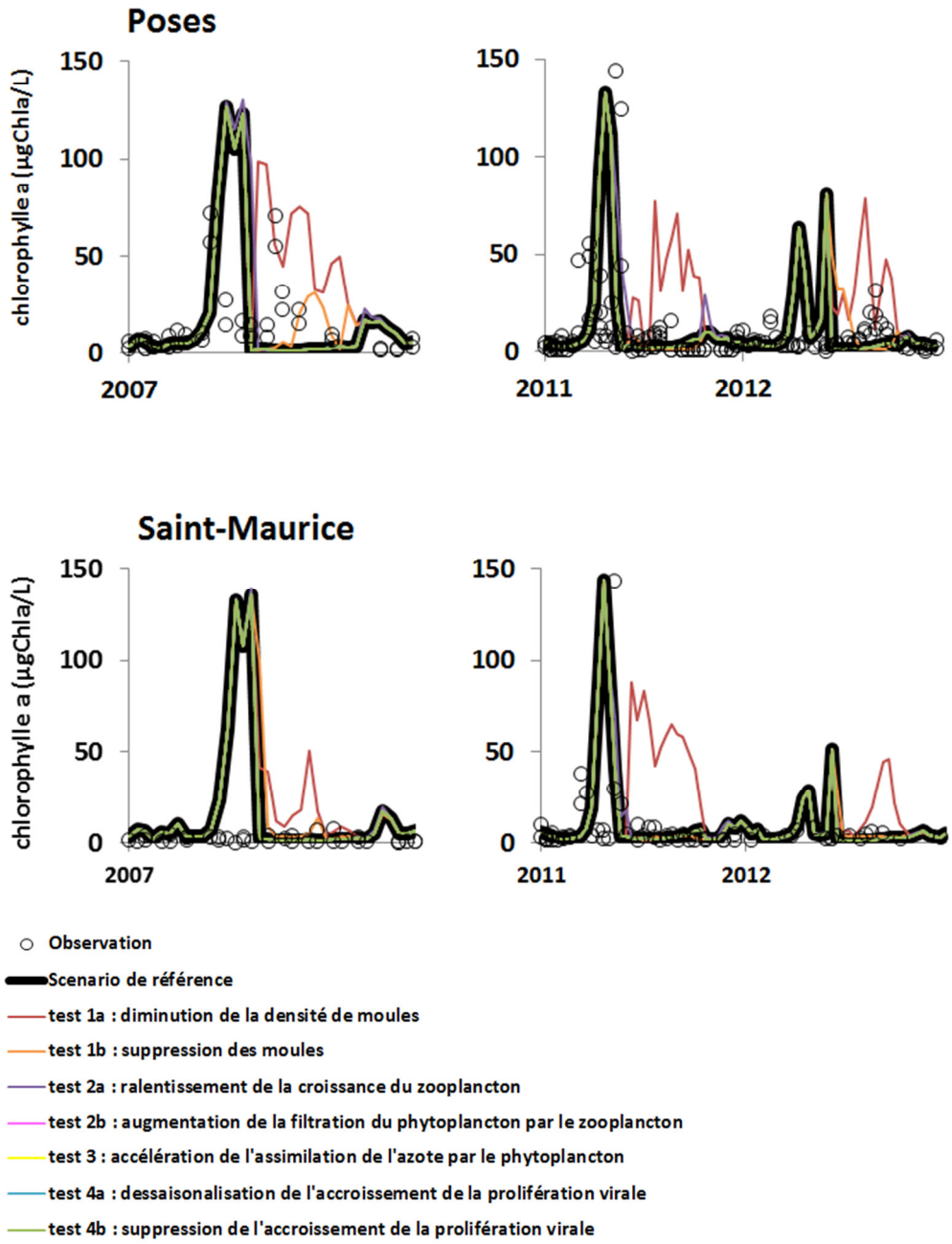


Figure 14 : Comparaison des variations interannuelles (2007, 2011, 2012) des concentrations en chlorophylle a selon les tests de caractérisation de la dynamique du phytoplancton à Poses (en haut) et à Saint-Maurice (en bas)

Au total, pour améliorer la simulation des blooms phytoplanctoniques, en termes d'occurrence et d'intensité, les recherches pourraient s'orienter, après une phase de comparaison d'observations à haute fréquence, vers l'implémentation des autres compartiments végétaux (phytobenthos, macrophytes par ex.) dont les modules existent (élaborés au cours de phases précédentes du PIREN-Seine). Cependant, ils restent difficiles à inclure à l'échelle du bassin puisqu'ils augmentent largement le temps de calcul d'une part et les données de validations sont rares et très locales d'autre part.

7 Conclusions et perspectives

L'introduction dans le modèle Seneque-Riverstrahler des nouveaux paramètres d'adsorption des phosphates déterminés expérimentalement n'est pas sans conséquence sur les performances du modèle en matière de simulation des blooms algaux, qui se révèle très sensible à ces paramètres. Si le modèle est assez performant pour simuler le phasage du bloom lorsque celui-ci a effectivement lieu au cours de la période 2000-2014, et voit ses performances améliorées par rapport à celles correspondant aux anciennes valeurs des paramètres d'adsorption, il est cependant encore en défaut en simulant un bloom lors de trois années qui n'en n'ont pas connu.

La diminution du phosphore est par ailleurs susceptible de modifier les interactions trophiques. Par exemple, une limitation à l'amont du phosphore en diminuant le développement du phytoplancton peut favoriser les macrophytes capables de trouver les nutriments dans les sédiments. Par ailleurs, dans un contexte de réduction de l'état trophique du réseau hydrographique, mais aussi d'une réduction des matières en suspension, une compétition entre les compartiments phytoplanctonique et phytobenthique et/ou macrophytique peut se mettre en place dans les rivières amont, modifiant ainsi les conditions aval sans que ce phénomène soit pris en compte dans la modélisation. De tels phénomènes ont souvent été observés dans les années 1980 suite aux mesures de restauration des milieux lacustres (Kwadrans et al. 1994).

En effet, en explorant les facteurs biologiques de contrôle top down (diminution voire annulation de l'effet de filtration par les moules, diminution de la croissance et augmentation de la filtration par le zooplancton, accélération de l'assimilation d'azote par le phytoplancton, modification du rôle de la lyse virale), il n'apparait que des changements à la marge, montrant la robustesse du modèle de ce point de vue.

La description des autres processus pris en compte dans l'ensemble du réseau hydrographique n'est peut-être pas encore assez précise pour permettre une bonne simulation de la dynamique complexe du phytoplancton dans le réseau hydrographique de la Seine dans un contexte de limitation épisodique à l'amont. Avec des concentrations en ortho-phosphates proches de la limitation dans les secteurs amont, une modélisation de la dynamique des blooms algaux à l'échelle de tout le bassin versant reste au total encore difficile actuellement avec les outils mécanistiques que nous avons développés, ne prenant pas en compte les adaptations des multiples espèces à ces nouvelles conditions, mais seulement trois groupes aux caractéristiques physiologiques moyennes.
En outre, dans un contexte de limitation par le phosphore il serait certainement intéressant de prendre en compte des quotas cellulaires du phosphore, car les processus de mise en réserve du phosphore en condition de stress nutritionnel a déjà été signalé (Hellweger et Kianirad 2007; Baumert et Petzoldt 2008).

L'acquisition des données de chlorophylle à haute résolution est par ailleurs importante pour identifier des pics simulés qui ne seraient pas observés sur des prélèvements à des fréquences de hebdomadaires à mensuelles.

Enfin, la détermination des paramètres de l'adsorption du phosphore pourrait être sans doute être poursuivie, mais il semble qu'une étape intéressante pourrait être la prise en compte d'une représentation spécifique du phosphore issu des effluents afin de différencier les paramètres d'adsorption que nous avons montré plus élevés que ceux déterminés à l'amont et l'aval dans la Marne et la Seine. Cette approche a été adoptée dès le début des années 1990 pour les bactéries hétérotrophes (Garnier et al. 1992), et plus récemment pour les bactéries nitrifiantes (Raimonet et al. 2015).
Il existe en Europe une tendance générale à la diminution en nutriments (en phosphore surtout) avec l'amélioration des traitements en stations d'épuration (Stalnacke et al. 2003; Kronvang et al. 2005; Bowes et al. 2011; Romero et al. 2013), mais les réponses écologiques d'une oligotrophisation (« deseutrophisation ») en rivière sont mal connues (Ibáñez et al. 2012).

8 Références bibliographiques

Aissa Grouz, N. 2015. Eutrophisation et dynamique du phosphore et de l'azote en Seine. Un nouveau contexte suite à l'améliorations du traitement des eaux usées. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie, 239pp.

Aissa Grouz, N., G. Billen, J. Garnier. 2015. Soumis. Phosphate sorption processes on suspended sediments in the Seine River (France): implications in the context of a strong reduction of P loading. Hydrobiol.

Akopian, M., Garnier J., Billen G., Pinault S., Desruelle M., Herbal M., Usseglio-Polatera P., Beisel J.-N., Wagner Ph. & Devin S. 2004. Impact du Lamellibranche invasif Dreissena spp. dans le bassin de la Seine : modélisation écologique. Rapport final MEDD (Subvention N° 01117), 75pp + Annexes.

Baumert, H. Z., and T. Petzoldt. 2008. The role of temperature, cellular quota and nutrient concentrations for photosynthesis, growth and light–dark acclimation in phytoplankton. *Limnologica-Ecology and Management of Inland Waters* 38: 313–326.

Billen, G., J. Garnier, J. Némery, M. Sebilo, A. Sferratore, S. Barles, P. Benoit, and M. Benoit. 2007b. A long-term view of nutrient transfers through the Seine river continuum. *Science of the Total Environment* 375: 80–97.

Billen, G., J. Garnier, and P. Hanset. 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks: the RIVERSTRAHLER Model applied to the Seine river system. *Phytoplankton in Turbid Environments: Rivers and Shallow Lakes. Springer Netherlands*: 119–137.

Billen, G., J. Garnier, and V. Rousseau. 2005. Nutrient fluxes and water quality in the drainage network of the Scheldt basin over the last 50 years. *Hydrobiologia* 540: 47–67.

Blanchouin, A. 2013. *Anticipation du développement algal Dans la Seine, la Marne et l'Oise*. Rapport de Master. Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.

Bowes, M. J., J. T. Smith, C. Neal, D. V. Leach, P. M. Scarlett, H. D. Wickham, S. A. Harman, L. K. Armstrong, et al. 2011. Changes in water quality of the River Frome (UK) from 1965 to 2009: Is phosphorus mitigation finally working? *Science of the Total Environment* 409: 3418–3430.

Casabianca, S., A. Penna, E. Pecchioli, A. Jordi, G. Basterretxea, and C. Vernesi. 2012. Population genetic structure and connectivity of the harmful dinoflagellate Alexandrium minutum in the Mediterranean Sea. *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 279: 129–138.

Eberlein, K., and G. Kattner. 1987. Automatic method for the determination of ortho-phosphate and total dissolved phosphorus in the marine environment. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie* 326: 354–357.

Flipo, N., S. Even, M. Poulin, M.-H. Tusseau-Vuillemin, T. Ameziane, and A. Dauta. 2004. Biogeochemical modelling at the river scale: plankton and periphyton dynamics: Grand Morin case study, France. *Ecological Modelling* 176: 333–347.

Gamier, J., G. Billen, and M. Coste. 1995. Seasonal succession of diatoms and Chlorophyceae in the drainage network of the Seine River: observation and modeling. *Limnology and Oceanography* 40: 750–765.

Garnier, J., G. Billen, and P. Servais. 1992. Physiological characteristics and ecological role of small and large size bacteria in a polluted river (Seine River, France). *Fundamental and Applied Limnology* 37: 83–94.

Garnier, J., P. Servais, G. Billen, M. Akopian, and N. Brion. 2001. The oxygen budget in the Seine estuary: balance between photosynthesis and degradation of organic matter. *Estuaries* 24: 964–977.

Garnier J., G. Billen, E. Hannon, S. Fonbonne, Y. Videnina, and N. Soulie (2002)-Modeling transfer and retention of nutrients in the drainage network of the Danube River. Estuar. Coast. Shelf Sci., 54: 285-308.

Garnier, J., J. Némery, G. Billen, and S. Théry. 2005. Nutrient dynamics and control of eutrophication in the Marne River system: modelling the role of exchangeable phosphorus. *Journal of Hydrology* 304: 397–412.

Grobbelaar, J. U., and W. A. House. 1995. Phosphorus as a limiting resource in inland waters; interactions with nitrogen. In , 54:255–274. John Wiley and Sons.

Hellweger, F. L., and E. Kianirad. 2007. Individual-based modeling of phytoplankton: evaluating approaches for applying the cell quota model. *Journal of theoretical biology* 249: 554–565.

Ibáñez, C., C. Alcaraz, N. Caiola, A. Rovira, R. Trobajo, M. Alonso, C. Duran, P. J. Jiménez, et al. 2012. Regime shift from phytoplankton to macrophyte dominance in a large river: Top-down versus bottom-up effects. *Science of the Total Environment* 416: 314–322.

Jarvie, H. P., C. Neal, and P. J. A. Withers. 2006. Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus? *Science of the Total Enviroment* 360: 246–253.

Jones, M. N. 1984. Nitrate reduction by shaking with cadmium: alternative to cadmium columns. *Water research* 18: 643–646.

Kronvang, B., E. Jeppesen, D. J. Conley, M. Søndergaard, S. E. Larsen, N. B. Ovesen, and J. Carstensen. 2005. Nutrient pressures and ecological responses to nutrient loading reductions in Danish streams, lakes and coastal waters. *Journal of Hydrology* 304: 274–288.

Kwadrans, J., H. Bucka, and R. Zurek. 1994. On the primary production and ecological characteristics of phytobenthos and phytoplankton in the littoral of the Goczaêkowice Reservoir (outhern Poland). *Acta Hydrobiologica* 36: 335–355.

Lancelot, C. 1995. The mucilage phenomenon in the continental coastal waters of the North Sea. *Science of the total environment* 165: 83–102.

Lancelot, C., N. Gypens, G. Billen, J. Garnier, and V. Roubeix. 2007. Testing an integrated river–ocean mathematical tool for linking marine eutrophication to land use: the Phaeocystis-dominated Belgian coastal zone (Southern North Sea) over the past 50 years. *Journal of Marine Systems* 64: 216–228.

Lancelot, C., V. Thieu, A. Polard, J. Garnier, G. Billen, W. Hecq, and N. Gypens. 2011. Ecological and economic effectiveness of nutrient reduction policies on coastal Phaeocystis colony blooms in the Southern North Sea: an integrated modeling approach. *Sci. Total Environ* 409: 2179–2191.

Lorenzen, C. J. 1967. DETERMINATION OF CHLOROPHYLL AND PHEO-PIGMENTS: SPECTROPHOTOMETRIC EQUATIONS1. *Limnology and oceanography* 12: 343–346.

Mainstone, C. P., and W. Parr. 2002. Phosphorus in rivers- ecology and management. *Science of total Environment* 282: 25–47.

Meybeck, M., G. de Marsily, and E. Fustec. 1998. La Seine en son bassin. *Fonctionnement écologique d'un système fluvial*.

Némery, J., and J. Garnier. 2007a. Origin and fate of phosphorus in the Seine watershed (France): Agricultural and hydrographic P budgets. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences (2005–2012)* 112.

Némery, J., J. Garnier, and C. Morel. 2005. Phosphorus budget in the Marne Watershed (France): urban vs. diffuse sources, dissolved vs. particulate forms. *Biogeochemistry* 72: 35–66. doi:10.1007/s10533-004-0078-1.

Passy, P., N. Gypens, G. Billen, J. Garnier, V. Thieu, V. Rousseau, J. Callens, J. Y. Parent, et al. 2013. A Model reconstruction of riverine nutrient fluxes and eutrophication in the Belgian Coastal Zone since 1984. *Journal of Marine Systems* 128: 106–122.

Perrot, T., N. Rossi, A. Ménesguen, and F. Dumas. 2014. Modelling green macroalgal blooms on the coasts of Brittany, France to enhance water quality management. *Journal Of Marine Systems* 132: 38–53.

Raimonet, M., L. Vilmin, N. Flipo, V. Rocher, and A. M. Laverman. 2015. Modelling the fate of nitrite in an urbanized river using experimentally obtained nitrifier growth parameters. *Water research* 73: 373–387.

Reynolds, C. S., and P. S. Davies. 2001. Sources of bioavailibility of phosphorus fractions in freshwaters: a British perspective 76: 27–64.

Rodier, J. 1984. L'analyse de l'eau. *7e édition. DUNOD*.

Romero, E., J. Garnier, L. Lassaletta, G. Billen, R. Le Gendre, P. Riou, and P. Cugier. 2013. Large-scale patterns of river inputs in southwestern Europe: seasonal and interannual variations and potential eutrophication effects at the coastal zone. *Biogeochemistry* 113: 481–505.

Stalnacke, P., A. Grimvall, C. Libiseller, M. Laznik, and I. Kokorite. 2003. Trends in nutrient concentrations in Latvian rivers and the response to the dramatic change in agriculture. *Journal of Hydrology* 283: 184–205.

Steeman-Neilsen, E. 1952. The use of radioactive carbon (C14) for measuring organic production in the sea. *Journal du Conseil International pour l'Exploration de la Mer* 18: 117–140.

Thieu, V., J. Garnier, and G. Billen. 2010. Assessing the effect of nutrient mitigation measures in the watershed of the Southern Bight of the North Sea. *Science of total Environment* 408: 1245–1255.

Turner R.E., Rabalais N.N. (1994). Evidence for coastal eutrophication near the Mississippi River Delta. Nature, 368: 619–621.

Utermöhl, H. 1958. Zur Vervollkommung der quantitativen Phytoplankton-Methodik. Mitt. int. Ver. Limnol. 9: 1-38.

Van Dijk, G. M., M. Gerda, L. Van Liere, W. Admiraal, B. A. Bannink, and J. J. Cappon. 1994. Present state of water-quality of European rivers and implications for management. *Science of the Total Environment* 145: 187–195.

Viennot, P., A. Ducharne, F. Habets, F. Lamy, and E. Ledoux. 2009. *Hydrogéologie du Bassin de la Seine : comprendre te anticiper le fonctionnement hydrodynamique du bassin pour une gestion durable de la ressource*. Rapport Technique 2. Programme PIREN SEINE.

Vollenweider, R. A. 1968. Water management research. Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication. OCDE, 159 p.

Young, K., G. K. Morse, M. D. Scrimshaw, J. H. Kinniburgh, C. L. MacLeod, and J. N. Lester. 1999. The relation between phosphorus and eutrophication in the Thames catchment, UK. *Science of the Total Environment* 228: 157–183.

Dynamique des nitrites dans la Seine[1]

Anniet Laverman[1]*, Mélanie Raimonet[1], Eric Viollier[2],Vincent Rocher[3], Mathieu Sebilo[4], Lauriane Vilmin[5], Thibaut Cazier[1], Najla Aissa-Grouz[1], Véronique Vaury[4], Emilie Perrin[4], Aurélie Mothet[4], Josette Garnier [1], Gilles Billen[1], Céline Roose-Amsaleg[1] Nicolas Flipo[5]

[1]UMR 7619 Metis, Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris
[2] UMR 7154, IPGP, Université Paris Diderot, 35 rue Hélène Brion, 75205 Paris
[3] SIAAP-Direction du Développement et de la Prospective, 82 avenue Kléber, 92700 Colombes
[4] UMR 7618 IEES, Université Pierre et Marie Curie, T56-66 4ème étage, case 120, 4 Place Jussieu, 75252 Paris
[5]Cente de Geosciences, Mines ParisTech, 35 rue Saint-Honore, 77305 Fontainebleau

* Contact : anniet.laverman@upmc.fr

Sommaire

1. Introduction 56
2. Méthodologie 59
3. Résultats et discussion 64
4. Conclusions générales et perspectives 79
5. Remerciements 81
6. Références 81

1. Introduction

Les nitrites sont un problème environnemental majeur, en raison de leur haute toxicité pour les êtres vivants. Le critère européen de qualité de l'eau (DCE, 1998, 2004) a donc été fixé à 0,01 mg $N\text{-}NO_2^-$ l^{-1} pour les eaux de rivière. Dans la Seine, depuis 2007, des accumulations de nitrites sont observées en aval de la station d'épuration Seine Aval (STEP

[1]En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :

Laverman A. et al., (2016) – Dynamique des nitrites dans la Seine. Dans « Biogéochimie de l'Axe Fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

SAV), qui traite les eaux de l'agglomération parisienne et la plus importante station d'épuration à l'échelle européenne (> 7 millions équivalent-habitants) (Rocher et al., 2011 ; Garnier et al., 2012). Alors qu'avant 2007, les nitrites étaient progressivement produits au cours du transit de l'eau le long du fleuve pour atteindre des concentrations maximales dans l'estuaire, un pic de concentration est maintenant observé en aval de la station Seine Aval (Cébron et al, 2003 ; Cébron,2004 ; Garnier et al., 2007, 2012). Bien que les nitrites soient, en général, rapidement oxydés dans l'environnement, ils persistent désormais sur plusieurs dizaines de kilomètres en aval de la station d'épuration, à des niveaux de concentrations en nitrite dépassant le critère de bon état écologique des eaux. Les modifications de localisation des concentrations maximales en nitrite sont en partie liées aux modifications et améliorations du traitement des eaux usées. Depuis 2007, des unités de nitrification et dénitrification ont été ajoutées afin d'éliminer l'ammonium. Bien que les concentrations en ammonium aient été réduites à des niveaux satisfaisant le bon état écologique, les réactions incomplètes de dénitrification au sein de la station d'épuration ont simultanément conduit à une augmentation des concentrations en nitrite dans les eaux de rejets et, par conséquent, dans la Seine (Rocher et al., 2011).

Il est en général admis que les populations microbiennes oxydant les nitrites (nitrite oxidizing bacteria ; NOB) sont plus efficaces que celles oxydant l'ammonium (ammonia oxidizing bacteria ; AOB et archaea ; AOA), empêchant ainsi l'accumulation de nitrite dans l'environnement. Des accumulations de nitrites, telles qu'observées dans la Seine, ont cependant été reportées dans différents environnements terrestres et aquatiques (Morris et al., 1985; Kelso et al., 1997 ; von der Wiesche et Wetzel, 1998). L'accumulation de nitrite est principalement liée à la position du nitrite dans le cycle de l'azote, étant un composé intermédiaire mis en jeu dans des processus aérobiques (*e.g.* nitrification) et anaérobiques (*e.g.* dénitrification, anammox) (Figure 1).

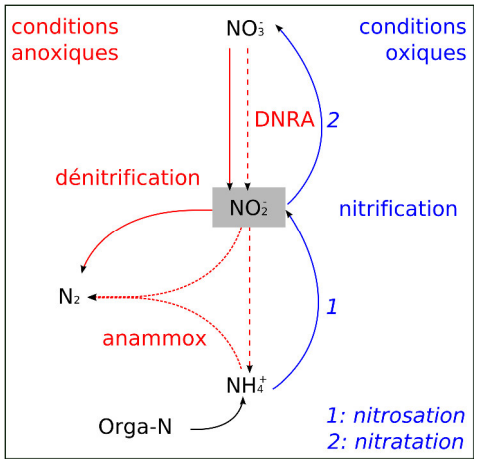


Figure 1: Les nitrites, composés intermédiaires du cycle de l'azote

Les nitrites dans l'eau de la Seine auraient plusieurs origines ; les rejets de la STEP SAV en constituent sans doute la source principale. Les processus biogéochimiques dans la colonne d'eau ainsi que dans les sédiments en transformant des composés azotés (figure 1) peuvent être soit une source soit un puits de nitrite.

La production, persistance et/ou accumulation de nitrite dans l'environnement, *e.g.* dans les eaux de rivière, résultent en partie de la balance entre les vitesses de nitrosation (production de nitrite) et nitratation (consommation de nitrite), elles-mêmes contrôlées par des facteurs environnementaux comme le pH, l'oxygène, la température, la matière organique, la biomasse, l'activité et la diversité bactérienne ou encore les concentrations en ammonium, ammoniac, nitrate (Kelso et al., 1997 ; Glass et Silverstein, 1998 ; Bae et al., 2001 ; Philips et al., 2002 ; Ruiz et al., 2003 ; Webster et al., 2005 ; Kim et al., 2006).

Bien que de nombreuses expériences en laboratoire aient été menées sur des cultures de bactéries nitrifiantes ou des boues de stations d'épuration (Brion et Billen, 1998 ; Cébron et al. 2003, 2004 ; Tallec et al. 2006 ; Jiménez et al., 2011), les

cinétiques de nitrosation et nitratation en conditions oxiques, ainsi que leur variabilité saisonnière, n'ont pas été étudiées sur des communautés aquatiques naturelles, en lien avec la persistance de nitrite dans l'eau. De plus, la forte activité de navigation fluviale en Seine entraîne de fréquentes resuspensions de sédiments pouvant entraîner des alternances de conditions oxiques et anoxiques, qui peuvent moduler les activités microbiennes. Les précédentes études portaient sur les populations AOB (Cébron et al., 2004, Dionisi et al., 2003, Sonthiphand et al., 2013) et NOB (Cébron et Garnier 2005, Huang et al., 2010, Jin et al., 2010) et ont été effectuées dans des environnements et dans des STEPs. A ce jour, les populations bactériennes et archéennes ont rarement été étudiées en même temps.

Des processus biogéochimiques benthiques, la nitrification, dénitrification mais aussi anammox et DNRA peuvent transformer les nitrites présents dans la colonne d'eau. L'importance du compartiment benthique peut être déterminée par mesure de flux (de nitrite). La distribution verticale dans les sédiments pourra indiquer quels processus sont à l'origine de la production ou consommation de nitrite. De plus, la composition isotopique, δ, d'un élément chimique (nitrite) présent dans l'environnement, traduit (i) son origine, et (ii) les processus subis, modifiant sa concentration dans le milieu. Cette potentialité est basée sur les différences de réactivité chimique d'un atome donné (N ou O dans cette étude) ; la réactivité chimique étant légèrement plus rapide pour ^{14}N et ^{16}O que pour ^{15}N et ^{18}O.

L'objectif des travaux menés dans la phase 6 du PIREN SEINE (axe Biogeochimie Axe Fluvial ; Microbien) était d'évaluer :

- le rôle des processus de nitrosation et nitratation dans la persistance des nitrites dans la Seine à différentes saisons, et l'impact des rejets de la station d'épuration Seine Aval sur la modification de l'activité microbienne nitrifiante,
- la contribution des processus benthiques (nitrification, dénitrification) et l'importance de l'alternance de conditions oxiques et anoxiques sur les flux de nitrite à l'interface eau-sédiment en période estivale (*i.e.* débit faible et température élevée).
- La présence et l'abondance des communautés microbiennes nitrifiantes le long de la Seine, en sortie de STEPs et dans les sédiments.
- La possibilité d'utiliser la biogéochimie isotopique, comme méthode complémentaire et indépendante permettant de déterminer l'origine du nitrite dans la colonne d'eau.
- Les changements qui se sont produits à la suite de l'implémentation des traitements de l'azote en STEPs.
- La dynamique des nitrites en Seine après l'implémentation de la filière de nitrification-dénitrification en utilisant de paramètres de nitrification déterminés en batch dans un modèle biogéochimique, C-rive.

2. Méthodologie

2.1 Prélèvement et conditionnement

2.1.1 Colonne d'eau

Les prélèvements d'eau ont été effectués au seau à partir de ponts par le service Direction Développement et Prospectives (DDP) du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne (SIAAP), de mars à février 2012. Les échantillons d'eau de surface ont été prélevés à quatre stations en Ile de France (Choisy, Asnières, Poissy, Méricourt ; Figure **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Deux stations supplémentaires (Charenton, Conflans/Seine) ont été échantillonnées entre juillet et décembre 2012. Enfin 5 profils de l'amont de Paris à l'estuaire ont été réalisés en basses eaux de avril à septembre, entre 2011 et 2014 en une douzaine de stations (Aissa-Grouz et al, en révision). Les rejets des deux principales stations d'épuration Seine Amont (SAM, non présenté) et Seine Aval (SAV) ont également été prélevés sur 24h et de façon mensuelle par le SIAAP. Des volumes de 2 l par station ont été stockés dans des flacons en plastique jusqu'au retour au laboratoire.

Au laboratoire, l'eau a été conditionnée et stockée pour les différentes analyses. Trois filtrations successives de 50 à 200 ml d'eau ont été effectuées sur 3 filtres en PVDF (porosité 0,2 µm) aussitôt stockés à -80°C pour les analyses des communautés microbiennes par des méthodes de biologie moléculaire. Le filtrat a été stocké dans des tubes en polypropylène à -20°C pour les analyses de nitrite, ammonium et nitrate.

Pour des incubations en milieu contrôlé des prélèvements ont d'une part été effectués aux sites d'Asnières et Poissy en avril et novembre 2012, ainsi qu'au niveau des rejets de SAV en novembre 2012 (non présenté). D'autre part, des incubations ont été systematiquement réalisées sur les profils de l'amont de Paris jusqu'à l'estuaire. Un volume de 10 à 20 l a été prélevé à chaque station et saison et conditionné dans un bidon jusqu'au retour au laboratoire.

2.1.2 Sédiments

Les sédiments ont été prélevés grâce à un carottier à gravité UWITEC© déployé à partir d'un bateau à moteur fourni par le SIAAP. Ce carottier permet de prélever des carottes de sédiment de 10 à 40 cm de profondeur. Les sédiments ont été prélevés à Bougival en juin 2012, et en amont (La Frette) et en aval (Conflans) des rejets de la station d'épuration Seine Aval en août 2012 (Figure 2.). Des tubes en plexiglas pré-percés et scotchés ainsi que des tubes non percés ont respectivement été utilisés pour la récupération des eaux interstitielles et les mesures de flux à l'interface eau-sédiment, dès le retour au laboratoire (1 à 5 h).

2.2 Incubations d'eau de Seine en milieu contrôlé

Des volumes de 200-250 ml d'eau de Seine ont été incubés dans des erlenmeyers de 500 ml à 20°C, sous agitation constante (120 rpm) pendant 14 jours. Des inhibiteurs des processus d'oxydation d'ammonium en nitrite ou nitrosation (Chlorate de sodium 5 mM) et d'oxydation de nitrite en nitrate ou nitratation (Allylthiourée 5 mg l^{-1}) ont été ajoutés dans 2 séries d'erlenmeyers afin d'étudier séparément les cinétiques de nitrosation et de nitratation (Cébron et al. 2003, 2004). Pour chaque série, des concentrations croissantes de substrat (ammonium ou nitrite) ont été ajoutées dans chaque triplicat d'erlenmeyers. Les incubations en profils longitudinaux longs ont été réalisées selon la même méthode (même inhibiteurs), mais sur de plus petits volumes (30ml en triplicats), des concentrations saturantes en substrats et des temps d'incubations jusqu' 24h afin de déterminer les pentes intiales des réactions (Aissa-Grouz et al., en révision).

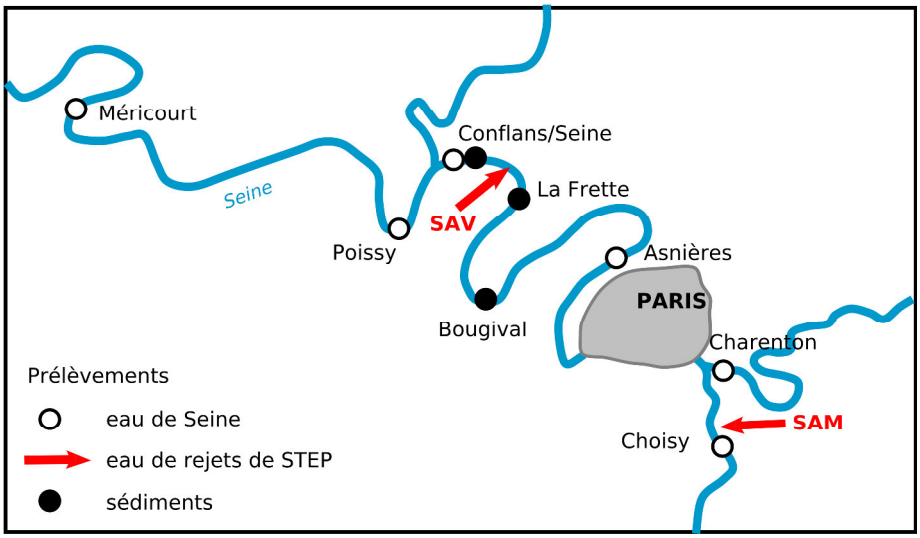


Figure 2 : Localisation des points de prélèvements d'eau et sédiments le long de la Seine en Ile de France, et des rejets des stations d'épuration Seine Amont (SAM) et Seine Aval (SAV).

Les vitesses initiales semi-potentielles de nitrosation et nitratation ont dans tous les cas été déterminées à partir de la variation de quantité de matière de nitrite par unité de volume en fonction du temps, au cours des 20 à 24 premières heures d'incubation. Les concentrations en nitrite ont été mesurées à plusieurs intervalles de temps en avril (T_0, T_{20}) et en novembre (T_0, T_6, T_{22}). Les cinétiques de nitrosation et nitratation sont respectivement obtenues en traçant les vitesses initiales de nitrosation et nitratation en fonction des concentrations en ammonium et nitrite. Les paramètres V_{max} et K_m sont déterminés pour chaque étape de la nitrification (nitrosation et nitratation) en ajustant l'équation de Michaelis-Menten de réaction enzymatique, par minimisation de la somme des carrés des écarts entre les valeurs calculées et mesurées.

Il est ensuite possible de recalculer les vitesses *in situ* de nitrosation ou nitratation caractéristiques de la communauté microbienne présente (Equation 1) :

$$V_{insitu} = V_{max} \cdot \frac{[DIN]_{insitu}}{[DIN]_{insitu} + K_M} \cdot f(T_{insitu}) \qquad (1)$$

avec V_{insitu}, la vitesse *in situ* recalculée de nitrosation ou nitratation (µmol l^{-1} h^{-1}), V_{max} et K_m, explicités dans l'Equation **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, $[DIN_{insitu}]$, la concentration *in situ* en ammonium (nitrosation) ou nitrite (nitratation) mesurée dans l'eau de Seine (µmol l^{-1}), $f(T_{insitu})$, la fonction de température permettant de recalculer les vitesses *in situ* de nitrosation et nitratation aux températures *in situ* (Brion et Billen, 1998).

Les paramètres de croissance et les biomasses des communautés microbiennes nitrifiantes, oxydatrices d'ammonium (nitrosantes) et oxydatrices de nitrite (nitratantes), ont été déterminés en Seine et dans les rejets de Seine Aval. Des échantillons non fitrés d'eau de Seine et d'eau de rejet ont été incubés pendant 12 jours dans des Erlenmeyer de 500 mL, dans l'obscurité, à une température de 20 °C et sous agitation constante (120 rpm).

2.3 Rhizons et flux à l'interface eau-sédiment

2.3.1 Rhizons

Des Rhizons© ont été utilisés afin de récupérer les eaux interstitielles des carottes de sédiment prélevées à l'aide de tubes en plexiglas pré-percés et scotchés (n=1 ou 2), et ainsi déterminer les concentrations en éléments dissous dans les eaux interstitielles. Seules les concentrations en nitrite sont présentées dans ce rapport. Les Rhizons se composent d'une tige poreuse en fibre de verre à laquelle est connecté un tube sous vide. Les tiges poreuses ont été placées à une résolution centimétrique selon l'axe vertical du tube, depuis l'eau surnageante (+0,5 cm) jusqu'au sédiment profond (-9,5 cm). La connexion simultanée de tubes sous vide aux tiges poreuses a permis de créer une dépression pour ainsi prélever directement l'eau interstitielle en conservant les conditions anoxiques des sédiments, et sans perturber la zonation verticale des eaux interstitielles.

2.3.2 Flux à l'interface eau-sédiment

Les flux benthiques totaux ont été quantifiés par l'incubation de carottes de sédiment (n=3) à 20°C (température *in situ* ± 2°C). La hauteur d'eau surnageante a été ajustée à 8 cm dans chaque tube. Une aération a été fixée à mi-hauteur afin d'homogénéiser et oxygéner l'eau surnageante. L'alternance de conditions oxiques et anoxiques a respectivement été générée par l'alimentation par air ou N_2. Des échantillons d'eau surnageante ont été prélevés toutes les 1 à 10 h pendant 48 h. Les flux benthiques totaux ont été déterminés par la variation de quantité de matière par unité de surface en fonction du temps, en conditions oxiques et anoxiques.

Afin de vérifier le passage de conditions oxiques à anoxiques et vice versa, des optodes à oxygène (Pyroscience©) ont été placées dans l'eau surnageante. Le logiciel Firesting Logger a été utilisé pour acquérir les données brutes et les convertir en concentrations en oxygène. La calibration a été effectuée en 2 points. Le bullage au N_2 puis à l'oxygène dans un bécher d'eau a été successivement utilisé pour la mesure correspondant à une concentration nulle puis saturée en oxygène, dans les conditions de mesure (température, salinité).

2.4 Analyses chimiques

Nitrite : Les concentrations en nitrite ont été mesurées grâce à une méthode colorimétrique adaptée de Rodier (1984). Le volume de 1 ml d'échantillon initialement utilisé par Rodier (1984) a été réduit à 0,3 ml.

Ammonium, nitrate : Les concentrations en ammonium et nitrate ont été mesurés par chromatographie ionique en phase liquide (HPLC, Dionex) ou par colorimétrie selon Slawyk et al. (1972) pour l'ammonium et Jones (1984) pour les nitrates, après une réduction au cadmium des nitrates en nitrites.

2.5 Mesure de l'abondance des micro-organismes nitrifiants par PCR quantitive

Une extraction des ADN microbiens capturés sur les filtres a été effectuée en utilisant le kit Powersoil DNA isolation (MOBIO).

L'abondance des communautés microbiennes d'intérêt a été faite au moyen de la technique de PCR quantitative (qPCR), avec des amorces spécifiques de la nitrosation c'est-à-dire pour les bactéries oxydant l'ammonium, AOB (Rotthauwe et al., 1997), les archées oxydant l'ammonium AOA (Sahan and Muyzer, 2008) ainsi que pour la nitratation pour les bactéries du genre *Nitrobacter* (NBC) (Graham et al., 2007), *Nitrospira* (NSR) (Dionisi et al., 2003) et *Nitrospina* (NSN) (Mincer et al., 2007). La qPCR repose sur la comparaison de l'intensité de fluorescence des échantillons à celle d'une gamme étalon, elle permet de calculer un nombre de copies du gène ciblé qui est une approximation du nombre d'individus. Les qPCR ont toutes été effectuées dans un milieu réactionnel de 10 µL, dans le LightCycler 480 (Roche). Les résultats bruts sont analysés grâce au logiciel LightCycler 480 (Roche) et les différences entre les échantillons sont qualifiées grâce à un test statistique avec le logiciel Sigmastat (v11.0).

2.6. Biogéochimie isotopique

L'abondance isotopique naturelle d'un élément est définie comme étant le pourcentage naturel en nombre d'atomes de cet élément. L'étude des abondances isotopiques naturelles permet d'identifier les processus responsables de leurs variations et de caractériser ceux-ci, selon des signatures isotopiques spécifiques. La distribution des abondances naturelles des principaux éléments étudiés révèle que les isotopes stables légers dominent l'environnement.

Le rapport isotopique d'un élément (R), mesuré par le spectromètre de masse isotopique, est exprimé comme la proportion de l'isotope lourd par rapport à celle de l'isotope léger. La composition isotopique d'un élément (δ) dans un échantillon, donnée en ‰ (pour mille), est alors définie par la différence relative du rapport isotopique de l'élément dans un échantillon par rapport à celui d'un étalon. Le fractionnement isotopique cinétique d'une réaction, noté α, s'exprime comme étant le rapport des constantes de vitesse de cette réaction pour les deux espèces isotopiques (léger versus lourd). Le facteur d'enrichissement isotopique d'une réaction est noté ε et exprimé en pour mille (‰) (voir pour plus de detail Sebilo et al 2003)

Dans ce travail, les expérimentations ont été réalisées dans des conditions de dénitrification hétérotrophe. Le schéma réactionnel est le suivant :

$$NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2 \qquad \textbf{(7)}$$

Bien qu'intermédiaire réactionnel, si le taux de réduction du nitrite est inférieur à celui de sa production, il peut s'accumuler dans les sols et les hydrosystèmes. L'ampleur de son accumulation va dépendre des cinétiques de production et de réduction, et de sa diffusion, directement influencées par de nombreux facteurs (Van Cleemput & Baert, 1984). La réaction de dénitrification s'effectue en plusieurs étapes (voir Fig.1). Ces deux réactions s'opèrent en dynamique et simultanément. La phase 1 consiste en la réduction du nitrate en nitrite, la phase 2 en sa réduction en azote gazeux.

Les expériences réalisées en laboratoire sont des expérimentations en batch réalisées dans des flacons en verre de 300 ml. Dans chaque flacon sont introduits 30 g de sédiment, deux types de sédiment sont utilisés : un sédiment prélevé en amont du bassin de la Seine et un sédiment prélevé en aval de la STEP SAV. La solution nourrice contient du nitrite à 100 ou 500µM. Les flacons sont bullés avec de l'hélium dans le but de chasser l'oxygène et permettre les conditions anaérobies. Les sédiments présentent des compositions isotopiques distinctes, variant de 2,9 ‰ pour le sédiment amont à 7,6 ‰ pour le sédiment aval de la STEP SAV.

Les mesures de la composition isotopique de l'azote et de l'oxygène du nitrite et du nitrate ont été réalisées suivant la méthode de McIlvin et Altabet (2005), modifiée par Semaoune et al. (2012). Cette méthode est basée par la transformation du nitrate en nitrite après échange sur colonne de cadmium et la conversion du nitrite en N_2O par un tampon azide.

2.7. Calculs des flux d'éléments azotés

Les bases de données du Réseau de Contrôle et de Surveillance (RCS) initié par l'AESN (Agence de l'Eau Seine Normandie), plus nos propres mesures effectuées dans le cadre des différentes phases du PIREN-Seine ont été mobilisées pour évaluer les changements de qualité de l'eau aux stations amont et aval de la STEP SAV pour la période de 1993 to 2013. Nous avons sélectionné les valeurs de situations estivales, avec des débits < 200 m^3s^{-1} à Austerlitz. Les flux d'azote (NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-) ont été calculés en multipliant les concentrations par les valeurs correspondantes des débits.

2.8. Modélisation des nitrites C-rive

2.8.1 Détermination des paramètres de biomasse et de croissance

L'évolution des concentrations en nitrite dans les batchs (section 2.2) est simulée avec le modèle biogéochimique C-rive (Vilmin et al, 2012). C-rive est la version indépendante du module biogéochimique de ProSe, basé sur le modèle rive (Billen et al, 1994; Garnier et al, 1995). Il est considéré que seuls les processus de nitrification ont un impact sur les concentrations en nitrite dans les échantillons. Les échantillons étant constamment agités, l'oxygène est considéré comme étant à saturation à tout instant. Les valeurs optimales de biomasse initiale et de paramètres cinétiques de croissance des

communautés nitrifiantes ($\mu_{max;i;j}$ $K_{NH4}+_{;OA;j}$ et $K_{NO2\ ;ON;j}$) sont obtenues grâce à un ajustement des concentrations simulées à celles mesurées dans les batchs avec et sans inhibiteurs (Raimonet et al. 2015). Les autres paramètres sont considérés constants et sont basés sur ceux déterminés par Brion et Billen (1998) et utilisés dans ProSe lors d'études antérieures.

La réponse du modèle à une large gamme de paramètres est analysée grâce à plusieurs paramètres statistiques (RMSE racine carré de l'écart quadratique moyen et corrélation). Les simulations optimales pour chaque étape de la nitrification (oxydation de l'ammonium et oxydation du nitrite) et pour chaque communauté (Seine et rejet de STEP) sont déterminées grâce à la RMSE (Tab.1).

Tableau 1 : Valeurs des paramètres fixés et gammes de variation des paramètres ajustés avec C-rive. L'indice i correspond à la fonction des micro-organismes (OA : oxydateurs d'ammonium ou ON : oxydateurs de nitrite) ; l'indice j correspond à la communauté de micro-organismes (Seine ou rejet de STEP).

Paramètre	Communautés nitrosantes	Communautés nitratantes
$T_{opt;i}$ (°C)	25	25
$_i$ (°C)	12	12
$mort_i$ (h^{-1})	0.018	0.018
$Y_{nit;i}$ (mgC (mgN)$^{-1}$)	0.09	0.026
$K_{O2;i}$ (mgO2 L^{-1})	0.5	1.5
$\mu_{max;i;j}$ (h^{-1})	[0.025-0.3] par pas de 0.025	
$K_{NH4}+_{;OA;j}$ (mgN L^{-1})	[0.1-0.9] par pas de 0.1 & [1-15] par pas de 0.5	
$K_{NO2\ ;ON;j}$ (mgN L^{-1})	[0.1-0.9] par pas de 0.1 & [1-15] par pas de 0.5	

2.8.2 Modélisation pluri-annuelle

Les paramètres optimaux (section 2.8.1) sont ensuite utilisés dans le modèle ProSe (Even 1995, Even et al. 1998, 2004, 2007, Flipo et al. 2004, 2007, Vilmin 2014, Vilmin et al. 2015a, 2015b) pour simuler la dynamique des nitrites sur la période 2007-2012. L'ensemble des processus biogéochimiques pris en compte dans le modèle C-rive (Vilmin et al, 2012) et affectant les cycles de l'azote, du phosphore, de l'oxygène et du carbone sont simulés. Les concentrations des différentes espèces azotées sont donc aussi contrôlées par des processus biogéochimiques autres que la nitrification. L'ammonium est produit dans le milieu par minéralisation de la matière organique par les bactéries hétérotrophes. Le phytoplancton prélève de l'ammonium et du nitrate lors de sa croissance. Enfin, le nitrate peut être consommé lors de la dénitrification lorsque le milieu est peu oxygéné.

Ces dynamiques sont simulées entre Ablon, à l'amont de l'agglomération parisienne, et Poses, à l'entrée de l'estuaire fluvial de la Seine. Un tronçon de 33 km de Marne est également simulé, en amont de la confluence avec la Seine. Cinq affluents majeurs, dont l'Oise qui se jette dans la Seine environ 70 km en aval de Paris, sont pris en compte. Les concentrations à l'amont et à l'aval de l'Oise sont fournies au pas de temps journalier par le SEDIF. Enfin, les données de suivi des rejets, fournies par le SIAAP, permettent de prendre en compte les cinq STEPs de l'agglomération parisienne, gérées par le SIAAP, ainsi que de nombreux déversements de STEP mineurs, déversements de temps de pluie et de temps sec au pas de temps journalier. Les concentrations simulées sont validées aux stations d'auto-surveillance du SIAAP, à un pas de temps hebdomadaire, ainsi qu'à la station du RCS de Poses, à l'entrée de l'estuaire de la Seine.

Les profils en long des quantiles de concentration sont ensuite calculés sur tout le domaine simulé. Les quantiles des concentrations simulées sont comparés à ceux des concentrations mesurées aux stations où le pas de temps de mesure est suffisamment fin. Lorsque le pas de temps de mesure le permet, les mesures aux stations aval du RCS (Meulan, Méricourt, Bonnières et Poses) sont utilisées pour compléter la partie du domaine simulé non couverte par les mesures d'auto-surveillance du SIAAP. Les mesures sont disponibles à un pas de temps mensuel aux stations de Meulan, Méricourt et Bonnières et à un pas de temps hebdomadaire à Poses.

3. Résultats et discussion

3.1 Dynamique des formes azotées le long de la Seine

Les concentrations des différentes formes de l'azote inorganique dissous (nitrate, nitrite, ammonium) le long de la Seine en Île de France sont présentées dans la Figure 3. Les concentrations en nitrate sont très fortes, en raison d'activités agricoles intensives sur les bassins versants. Les variations de concentrations le long de la Seine sont faibles, avec une sensible diminution en aval de la station d'épuration Seine Aval, partiellement liée à l'unité de dénitrification installée en 2007, et/ou une possible dilution par l'Oise. L'unité de dénitrification à Seine Aval élimine en effet les nitrates des eaux usées et conduit à des rejets d'eaux caractérisées par des concentrations inférieures ou égales à celles des eaux de Seine.

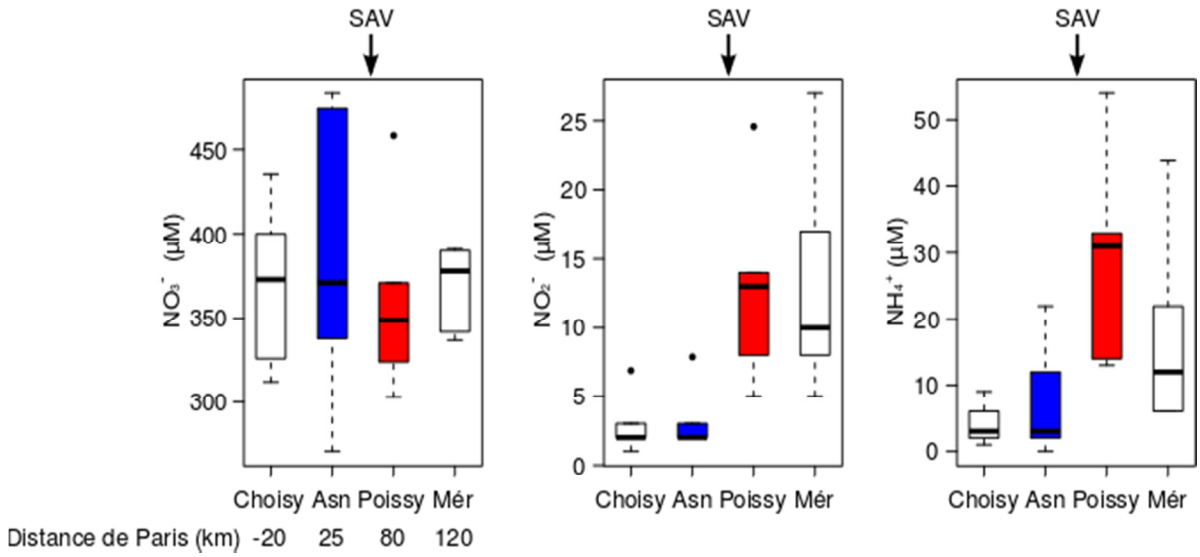


Figure 3 : Concentrations en nitrate, nitrite et ammonium entre Choisy et Méricourt, mediane des prélèvements mensuels entre mars et décembre 2012. Les rejets de la station d'épuration Seine Aval (SAV) sont indiqués sur chaque profil longitudinal. Sont représentées en bleu les stations en amont et en rouge celles en aval de la STEP, utilisées pour les analyses des communautés microbiennes (voir section 3.2.3)

Contrairement aux nitrates, les concentrations en nitrite et ammonium sont 10 à 100 fois plus faibles, mais augmentent fortement en aval des rejets de la station d'épuration Seine Aval. Les concentrations plus faibles en ammonium, et généralement conformes au critère de bon état écologique, traduisent l'amélioration considérable du traitement des eaux usées depuis 2007. Le statut de bon état écologique n'est cependant jamais atteint pour les concentrations en nitrite. L'augmentation des concentrations en nitrite dans la Seine suite aux rejets de la station de Seine Aval s'explique par l'accumulation de nitrite lors du processus de dénitrification dans la STEP Seine Aval (Rocher et al., 2011).

Les concentrations en nitrite estimées au point de confluence de la Seine et des rejets de Seine Aval à partir des flux de nitrite provenant respectivement de ces deux sources ont ensuite été comparées aux valeurs mesurées lors du suivi le long de la Seine. Les concentrations mesurées à Conflans/Seine (station située juste en aval du point de confluence) sont généralement supérieures ou égales aux valeurs estimées, alors que les concentrations mesurées à Poissy sont inférieures ou égales aux valeurs estimées. Des variabilités résultent de l'hétérogénéité liée au mélange des masses d'eaux, de la contribution des apports de l'Oise en amont de Poissy, mais peuvent être également liées aux processus microbiens ayant lieu dans la colonne d'eau ou les sédiments de la Seine.

3.2 Production et consommation des nitrites dans la colonne d'eau

L'étude des cinétiques microbiennes des étapes de nitrosation (production de nitrite) et nitratation (consommation de nitrite) permet de recalculer les vitesses *in situ* de chacune des étapes. Les différences de vitesse entre ces deux étapes indiquent ensuite les possibles accumulations ou disparitions de nitrite en Seine.

3.2.1 Cinétiques microbiennes

Les activités microbiennes d'oxydation d'ammonium et de nitrite sont des réactions enzymatiques qui sont communément décrites par l'équation de Michaelis-Menten en fonction de la concentration en ammonium ou nitrite. Les paramètres cinétiques pour Asnières et Poissy sont présentés dans le Tableau 2.

TAB. 2: Valeurs des concentrations en ammonium et nitrite et paramètres cinétiques (V_{max} et K_m) pour les étapes d'oxydation d'ammonium et nitrite, à Asnières et Poissy, en avril et novembre 2012. La dernière ligne correspond aux valeurs obtenues par Brion et Billen (1998) sur des cultures enrichies en bactéries

Station	Date			Oxydation ammonium		Oxydation nitrite	
		$[NH_4^+]$ (µM)	$[NO_2^-]$ (µM)	V_{max} (µmol l^{-1} h^{-1})	K_m (µM)	V_{max} (µmol l^{-1} h^{-1})	K_m (µM)
Asnières	nov 2012	5	1,80	0,04	50	3	570
	avr 2012	14	1	0,10	50	5,07	210
Poissy	nov 2012	20	4	0,12	132	2,92	624
	avr 2012	30	11	0,23	43	3,5	244
Brion et Billen	1998	-	-	8,6	107	1,6	1,7

Les V_{max} sont plus forts pour les microorganismes oxydant les nitrites que pour les microorganismes oxydant l'ammonium. Les V_{max} des microorganismes oxydant l'ammonium sont beaucoup plus faibles que dans les cultures de bactéries nitrosantes, mais dans la fourchette de valeurs observées dans la Seine, à Conflans et Triel, en 2002-2003 (0,02-0,32 µmol $l^{-1}h^{-1}$) (Cébron, 2004). Les V_{max} des microorganismes oxydant les nitrites sont similaires à ceux observés dans les cultures de bactéries nitratantes, mais bien plus élevés que ceux mesurés en 2002-2003 (0,02-0,18 µmol $l^{-1}h^{-1}$) (Cébron et al. 2003, Cébron 2004). Ces résultats suggèrent des différences en terme de biomasse et activité microbienne (Belser et Mays, 1982). Les plus forts V_{max} des microorganismes oxydant les nitrites par rapport aux microorganismes oxydant l'ammonium mettent en évidence une biomasse ou activité de microorganismes oxydant les nitrites forte et supérieure à celle des microorganismes oxydant l'ammonium. Cependant, les faibles variations de V_{max} et K_m entre Asnières et Poissy suggèrent également un changement d'activité et de communautés bactériennes le long de la Seine en Île de France, par rapport à la période antérieure à 2007.

Les K_m des microorganismes oxydant l'ammonium et les nitrites sont respectivement proches et plus élevés que ceux déterminés il y a 20 ans pour des cultures de bactéries nitrosantes et nitratantes en Seine (Brion et Billen, 1998). Ces différences peuvent, d'une part, s'expliquer par l'évolution des communautés microbiennes au cours des 15 dernières années, et d'autre part aux fortes diminutions de flux d'ammonium mais augmentations de flux de nitrite rejetés dans la Seine. Tout ceci découle des importantes modifications du traitement des eaux usées et donc des changements quantitatifs et qualitatifs de communautés microbiennes rejetées dans la Seine. De plus, les paramètres cinétiques de production et oxydation de nitrite mesurés au cours de notre étude ont été obtenus à partir de communautés microbiennes naturelles alors que les résultats de Brion et Billen (1998) avaient été déterminés pour des cultures enrichies de bactéries nitrosantes et nitratantes. Les K_m déterminés au cours de notre étude se situent dans la fourchette de valeurs obtenues dans la littérature pour les bactéries nitrosantes (70-700 µM) et nitratantes (350-600 µM). La plupart des travaux ont cependant

été réalisés avant les années 1980-90 et sur des cultures bactériennes ou boues (Focht et Verstraete, 1977 ; Henriksen et Kemp, 1988). Bien que ces valeurs de K_m soient élevées, des valeurs plus faibles ont été observées dans le milieu naturel caractérisé par de plus faibles concentrations en ammonium et nitrite. Les plus faibles valeurs d'oxydation d'ammonium et nitrite (0,1 µM) ont été observées pour des populations naturelles océaniques, et des valeurs intermédiaires d'oxydation d'ammonium ont été mesurées dans l'estuaire Ems Dollard (55 µM) (Henriksen et Kemp, 1988). Les fortes valeurs de K_m mesurées dans notre étude indiquent une affinité pour les concentrations élevées en ammonium et nitrite, en dépit de concentrations faibles dans l'environnement. Ceci peut indiquer la dominance de communautés microbiennes issues des rejets de station d'épuration (se développant dans des eaux riches en ammonium et nitrite, ($[NH_4^+]$ 382 ± 312 µM et $[NO_2^-]$ 165 ± 108 µM) sur les populations naturelles, ainsi que l'absence d'adaptation des communautés microbiennes au cours du transit fluvial en Île de France.

Les fortes valeurs de V_{max} et K_m mesurées lors des incubations de communautés microbiennes naturelles pourraient également s'expliquer par l'activité de microorganismes nitrifiants hétérotrophes, déjà mise en évidence dans d'autres systèmes (Focht et Verstraete, 1977). L'unité de dénitrification de la station Seine-Aval ajoutée en 2007, et installée en aval de l'unité de nitrification a pu contribuer à la sélection de microorganismes résistants aux conditions anoxiques. Les hétérotrophes ont pu être favorisés par rapport aux microorganismes nitrifiants autotrophes en raison de leur tolérance aux faibles concentrations en oxygène et des fortes concentrations en carbone organique dissous (Focht et Verstraete, 1977). Il est également possible que les fortes concentrations en nitrite et bactéries dénitrifiantes dans l'unité de dénitrification aient stimulé la réduction des nitrites. Une fois rejetées en Seine, les bactéries dénitrifiantes ont pu exercer une activité de réduction des nitrites. Ce processus a déjà été mis en évidence en conditions aérobiques, mais de façon réduite en Seine avant 2007 (Cébron, 2004).

3.2.2 Vitesses in situ de production et consommation de nitrite

Les paramètres cinétiques obtenus en laboratoire (Vmax, Km), ainsi que les concentrations en ammonium et nitrite et les températures mesurées sur le terrain permettent ensuite de recalculer les vitesses in situ d'oxydation d'ammonium (production de nitrite) et d'oxydation de nitrite à chaque station et saison (Figure 4). L'augmentation des vitesses d'oxydation d'ammonium et de nitrite entre Asnières et Poissy traduit la présence d'eaux plus riches en ammonium et nitrite en aval des rejets de Seine Aval, ainsi que l'augmentation de biomasse et activité microbiennes oxydant ammonium ou nitrite. Quelle que soit la station ou la saison considérée, bien que les paramètres cinétiques soient différents pour les étapes de production et consommation de nitrite, de très faibles différences sont observées entre les vitesses in situ recalculées de production et consommation de nitrite (Figure 4). Ces faibles différences traduisent un certain équilibre entre l'activité des communautés microbiennes oxydant l'ammonium et celles oxydant les nitrites. Ce résultat implique donc de faibles variations de concentrations en nitrite dans la colonne d'eau, ce qui peut expliquer l'absence de diminution rapide des concentrations en nitrite dans la colonne d'eau en aval de la station d'épuration Seine Aval. De plus, les valeurs faibles des vitesses de nitrosation et nitratation contribuent également aux faibles variations de concentrations en ammonium et nitrite le long de la Seine, qui sont ensuite stimulées dans la zone estuarienne où l'activité microbienne est beaucoup plus forte (Cébron et al, 2003, Cébron, 2004).

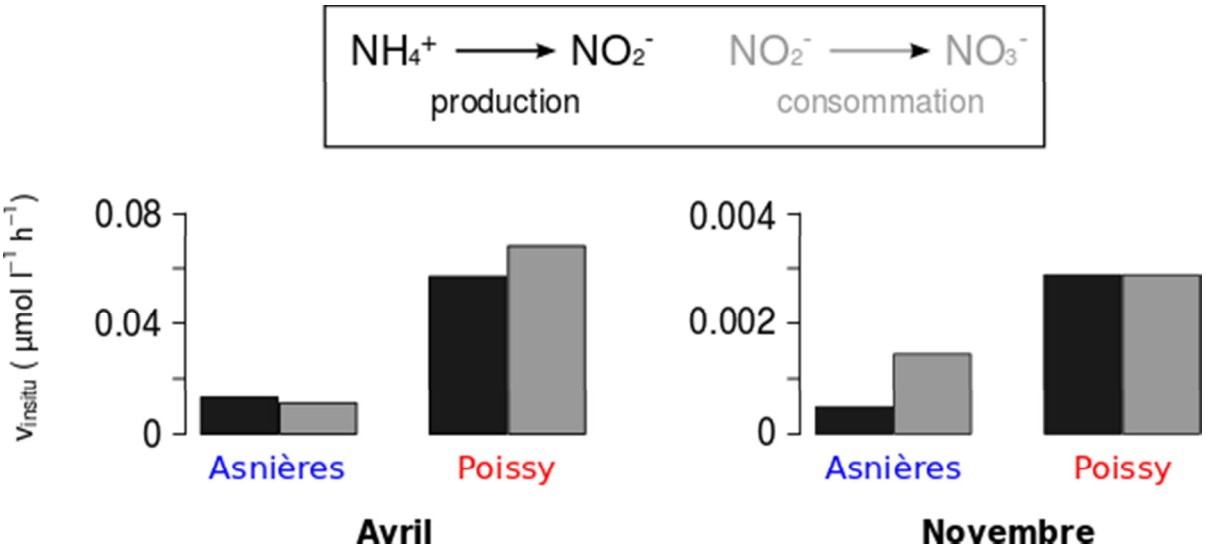


Figure 3 : Vitesses in situ recalculées de production et consommation de nitrite à Asnières et Poissy en avril et novembre 2012.

3.2.3 Profil longitudinaux des potentiels de nitosation et de nitratation : comparaison avant et après traitement de l'azote en STEPs.

Des profils longitudinaux moyens ont été établis pour les périodes de 2001-2003 (avec les données de Cébron et al. 2003) et de 2012-2014 (avec les données acquises dans la phase 6 du PIREN-Seine. Il apparaît clairement un changement des amplitudes et des évolutions spatiales (Figure 5). Alors que les activités nitrosantes et nitratantes augmentaient régulièrement en basse Seine pour atteindre des maximums dès l'entrée de l'estuaire fluvial à Poses (Km 202), activités maintenues élevées dans tout le secteur estuarien, les profils actuels révèlent des pics à l'aval immédiat de SAV (avec des valeurs sensiblement plus hautes que par le passé). Ces activités diminuent rapidement, sont maintenues à un niveau assez faible, puis s'accroissent de nouveau dans l'estuaire mais restent inférieures aux valeurs de 2001-2003, d'un facteur 3, environ (Figure 5).

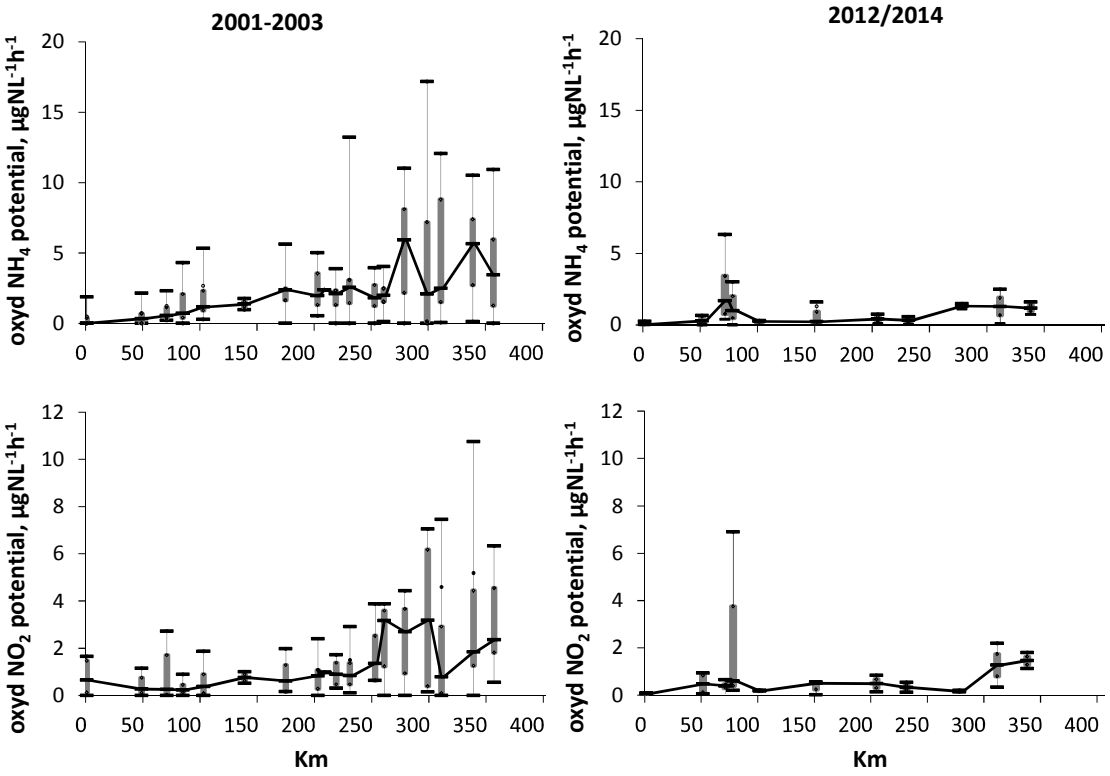


Figure 5 : Variations longitudinales des potentiels d'oxidation de l'ammonium et du nitrite en basse Seine, de l'amont de Paris à Tancarville dans l'estuaire pour les périodes 2001–2003 et 2012–2014. La STEP SAV se situe au Km 70 km et Pose, limite de l'estuaire au km 202. Les moyennes, écart-types et étendues des valeurs sont indiquées sur la figure.

Ces différences des activités potentielles sont évidemment reliées aux variations de substrats (Figure 6). La nitrification de l'ammonium a eu un effet de réduction spectaculaire à l'aval de la SAV, contribuant ainsi à une bien meilleure oxygénation de l'estuaire et globalement, en période estivale, à une réduction du nitrite en basse Seine, même si, rejeté avec les effluents, ses concentrations sont encore déclassantes par rapport à la norme du bon état écologique. Les changements de concentrations en nitrates sont peu visibles, puisque les nitrates produits par nitrification sont nitrifiés pour une bonne part. La diminution des activités nitrifiantes, nitrosante et nitratante, sont donc au total à l'image des diminutions des concentrations en substrats (ammonium notamment) (Figures 5 et 6).

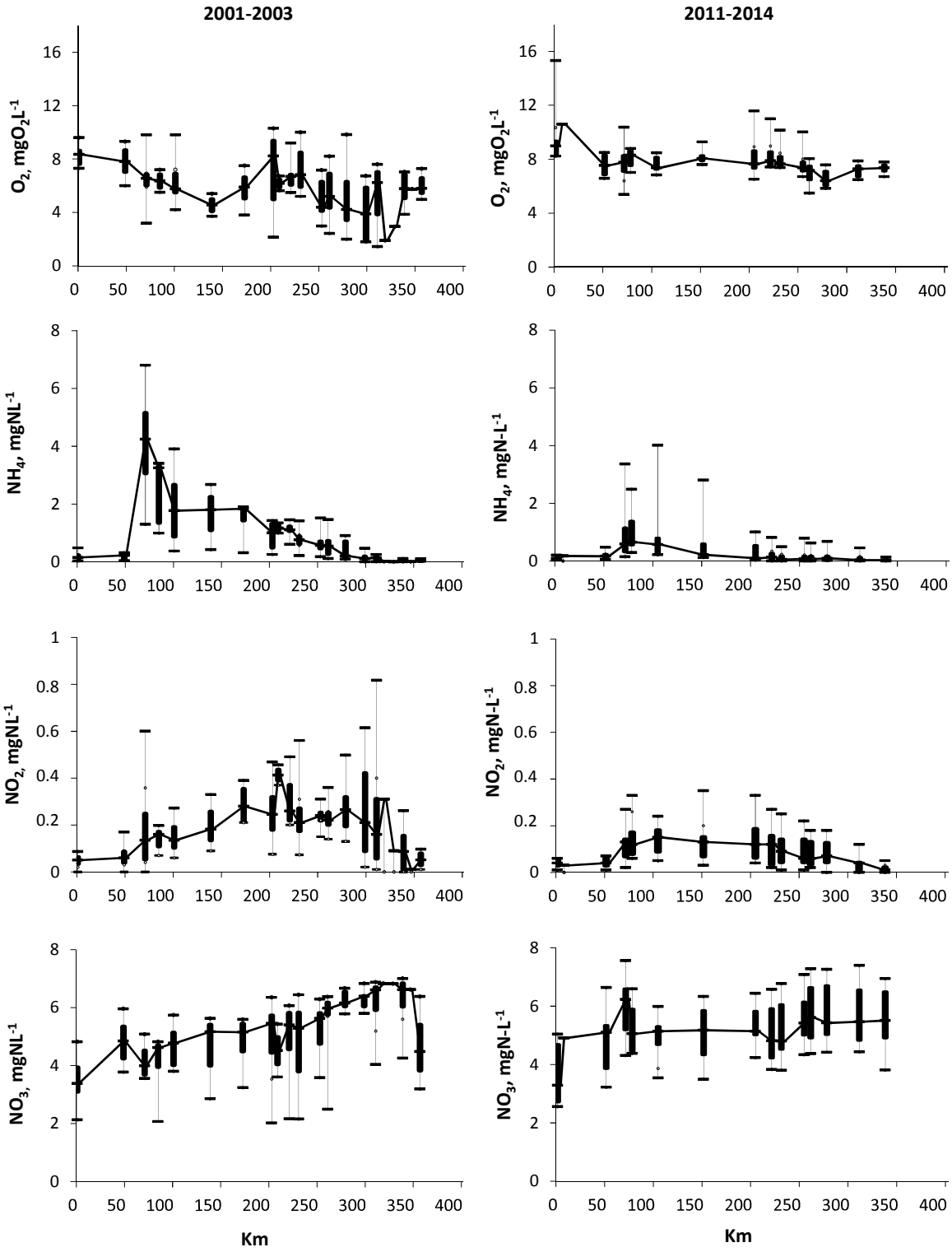


Figure 6 : Variations longitudinales des concentrations en oxygène, ammonium, nitrite et nitrate calong the lower en basse Seine de l'amont de Paris à Tancarville dans l'estuaire pour les périodes 2001–2003 et 2012–2014. Les moyennes, écart-types et étendues des valeurs sont indiquées sur la figure.

3.2.4. Abondance des microorganismes nitrifiants

A l'exception des AOA le nombre de microorganismes nitrifiants est plus élevé dans les rejets de STEP que dans la colonne d'eau (Figure 7). De plus, les rejets de STEP n'augmentent pas significativement le nombre d'organismes nitrifiants dans l'eau de la Seine en aval. Les abondances des différents groupes sont importantes et varient entre 5,05 10^9 (±4,65) pour les AOA dans les rejets de STEP et 1,20 10^{11} (±1,04) pour le genre *Nitrospira* dans les rejets de STEP. L'importance relative des groupes nitrifiants est différente dans la Seine, et leur nombre varie entre 7,20 10^8 (±10,2) pour le genre *Nitrospira* et 8,51 10^9 (±12,9) pour le genre *Nitrobacter*.

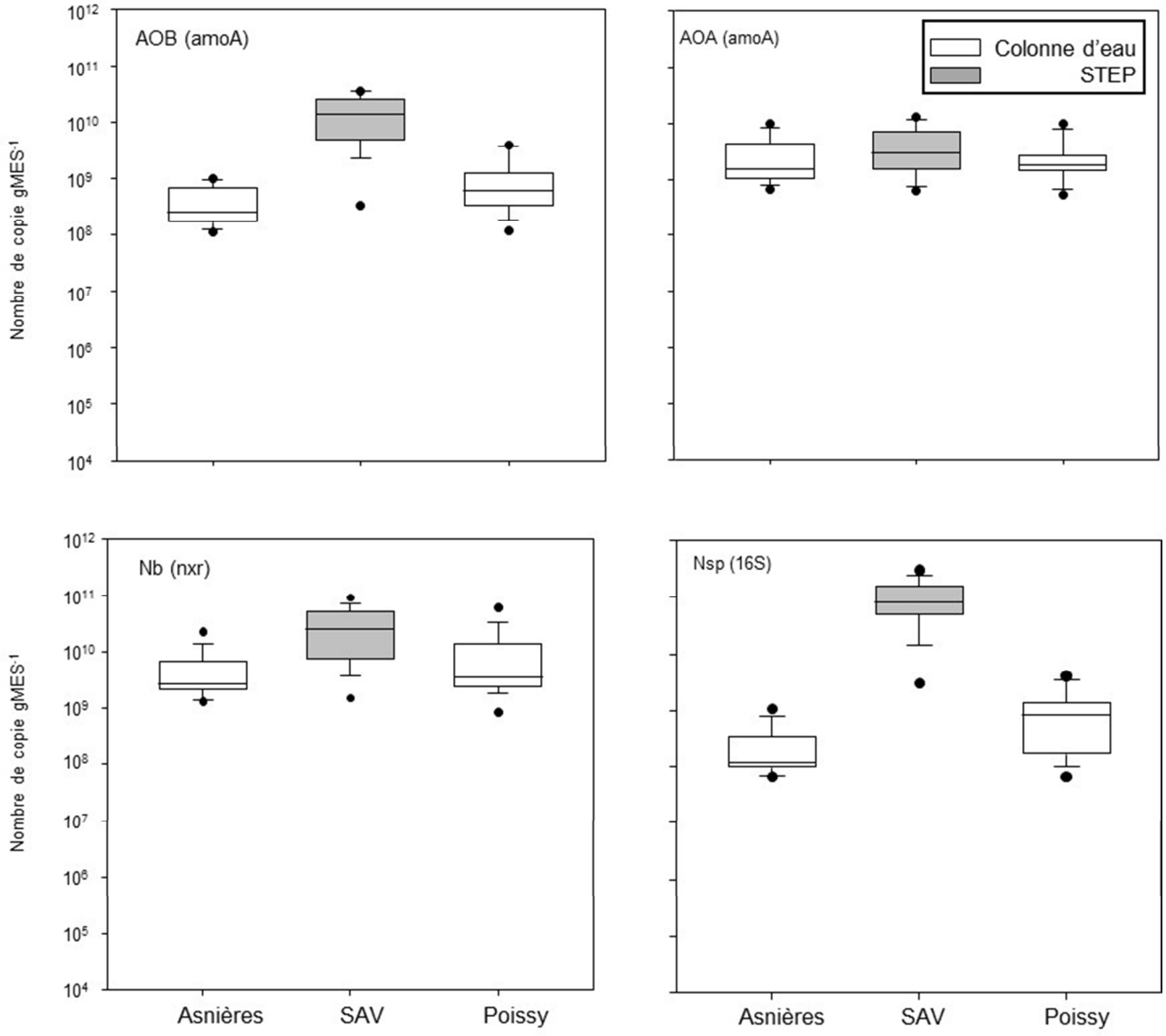


Figure 7 : Abondance des microorganismes oxydant l'ammonium (AOB et AOA) et le nitrite (NOB : genres Nitrobacter, Nb et Nitrospira, Nsp) en amont (Asnières), dans les rejets et en aval (Poissy) de la station Seine Aval (SAV) (n=12, entre mars 2012 et février 2013).

La quantification des oxydateurs du nitrite dans l'environnement et les rejets de STEP met en évidence une dominance du genre *Nitrobacter* sur le genre *Nitrospira*. Les abondances mesurées, 10^{11} copies de gènes par g de MES en moyenne pour *Nitrobacter* et 10^{8} en moyenne pour *Nitrospira* dans l'environnement et 10 fois plus dans la STEP sont cohérents avec la littérature (Cébron et Garnier 2005, Huang et al., 2010, Jin et al., 2010). Le genre *Nitrospina* était sous le seuil de détection de la technique utilisée.

Les communautés nitrifiantes sont dominées par les organismes oxydateurs de nitrite, et plus particulièrement le genre *Nitrobacter* dans la Seine et *Nitrospira* dans les rejets de SAV (Figure 8). Compte-tenu de l'abondance des organismes oxydateurs de nitrite et de leurs paramètres physiologiques, les concentrations en nitrite sont limitantes et le nitrite n'est donc que lentement éliminé de l'environnement après SAV. La vitesse d'élimination du nitrite dépend des facteurs qui contrôlent l'activité biologique d'une manière générale, tel que le substrat en particulier. Malgré la grande abondance de la communauté, une activité limitée par le substrat compromet donc l'élimination du nitrite dans l'environnement, conduisant à une persistance de ce composé dans la colonne d'eau.

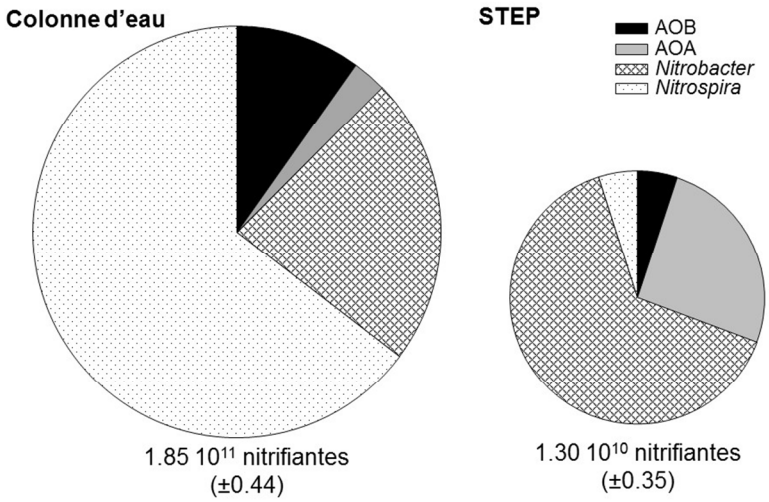


Figure 8 : Comparaison des abondances des microorganisms nitrifiants dans les STEPs (SAM et SAV) et la colonne d'eau (Asnières, Poissy), et part relative des groupes nitrifiants étudiés (n=12, entre mars 2012 et février 2013).

3.3 Flux de nitrite à l'interface eau-sédiment

Après avoir étudié les vitesses de production et consommation de nitrites dans la colonne d'eau, une étude des flux de nitrite à l'interface eau-sédiment en condition de débits plus faibles et de températures élevées a été menée en amont et aval de la station d'épuration Seine Aval, *e.g.* aux stations Bougival, La Frette et Conflans (Fig. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). En période estivale, que ce soit en juin ou août 2012, les flux de nitrite à l'interface eau-sédiment sont négatifs dans plusieurs zones d'accumulation de sédiments dans la Seine, que ce soit en amont (Bougival, La Frette) ou en aval (Conflans) de la station d'épuration Seine Aval (Fig. 9A). Les sédiments se comportent donc comme un puits à nitrite en condition estivale, lorsque les eaux surnageantes sont oxygénées. Bien que les flux soient négatifs, il faut cependant noter que les flux sont plus faibles et non significativement différents de 0 en aval de la station Seine Aval.

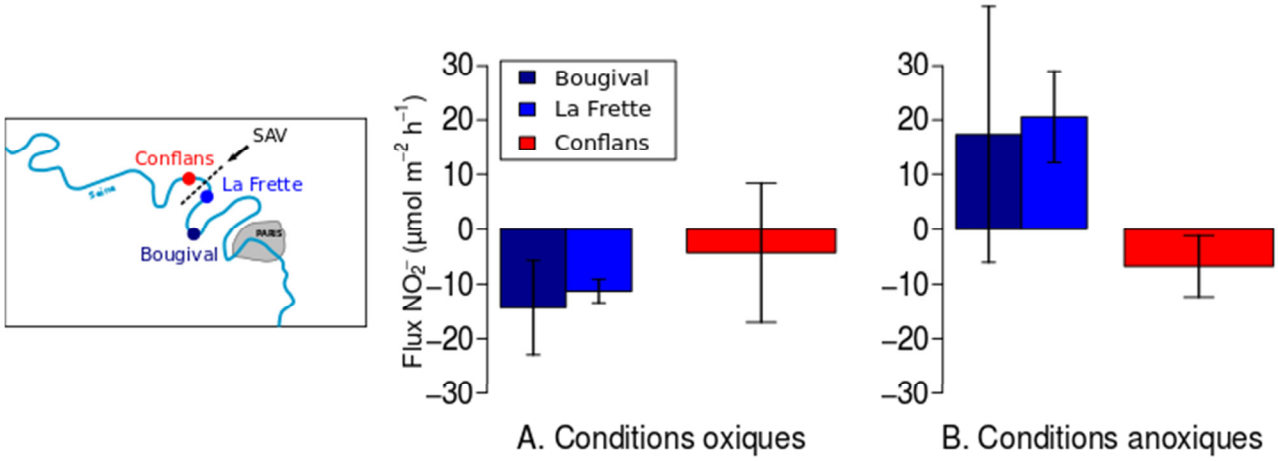


Figure 9 : Flux de nitrite à l'interface eau-sédiment en amont (Bougival, La Frette) et aval (Conflans) des rejets de la station d'épuration Seine Aval, mesurés en conditions oxiques (A) et anoxiques (B), en juin et août 2012.

Lorsque les conditions deviennent anoxiques dans l'eau surnageante, les flux sont très peu modifiés en aval, alors que les flux deviennent immédiatement positifs en amont (Fig. 9B). Cette inversion rapide de flux de nitrite met en évidence la modification rapide des processus microbiens à la surface des sédiments. Le passage en conditions anoxiques conduit à l'arrêt des processus aérobiques de nitrification et la stimulation de processus anaérobiques telles que la dénitrification. L'augmentation des concentrations en nitrite en conditions anoxiques peut s'expliquer par des conditions transitoires, pendant lesquelles l'activité des quatre enzymes mises en jeu dans la réduction des nitrates ne sont pas à l'équilibre et conduisent à l'accumulation de nitrite. Cela a déjà été observé lorsque la respiration des nitrates s'effectue sans réduction complète jusqu'au N_2, ce qui est particulièrement favorisé dans les milieux riches en nitrates qui inhibent la réduction du nitrite (Wilderer et al., 1987 ; Philips et al., 2002). Au contraire en aval, les conditions anoxiques ne conduisent à aucun changement de flux de nitrite à l'interface eau-sédiment. Cette station est caractérisée par de forts apports de matière organique conduisant à une forte activité microbienne dans les sédiments, se traduisant par un rapide épuisement de l'oxygène. Les bactéries dénitrifiantes sont donc présentes dans les couches superficielles du sédiment, ce qui pourrait expliquer l'absence de changement des flux de nitrite en conditions oxiques et anoxiques.

En complément à l'étude des flux de nitrite à l'interface eau-sédiment, les profils de concentrations en nitrite mesurées dans les sédiments confirment les différentes réactions microbiennes ayant lieu en amont et en aval de la station Seine Aval (Fig. 10). Alors que les profils verticaux de nitrite mettent en évidence de fortes concentrations dans les couches plus profondes des sédiments (> 5 cm) en amont, les profils de nitrite suivent une décroissance exponentielle pour atteindre des concentrations nulles en profondeur en aval. L'accumulation de nitrite observée à 3-5 cm de profondeur à La Frette, en amont des rejets de Seine Aval, ainsi que la présence de nitrite (> 5 µM) en profondeur pourrait s'expliquer par une diminution du carbone biodisponible pour la dénitrification (réduction de nitrate). En effet le tronçon fluvial situé en amont des rejets de Seine Aval reçoit des quantités de matière organique plus faibles qu'en aval, potentiellement à l'origine de limitations en carbone. L'hypothèse similaire d'accumulation de nitrite liée à une limitation en carbone avait déjà été formulée pour des sols (McGarity et Myers, 1968). Au contraire, les forts apports de matière organique par Seine Aval conduisent à une absence de limitation de la dénitrification en aval, et ainsi à une diminution des concentrations en nitrite dans les sédiments pour atteindre des valeurs proches de zéro en profondeur.

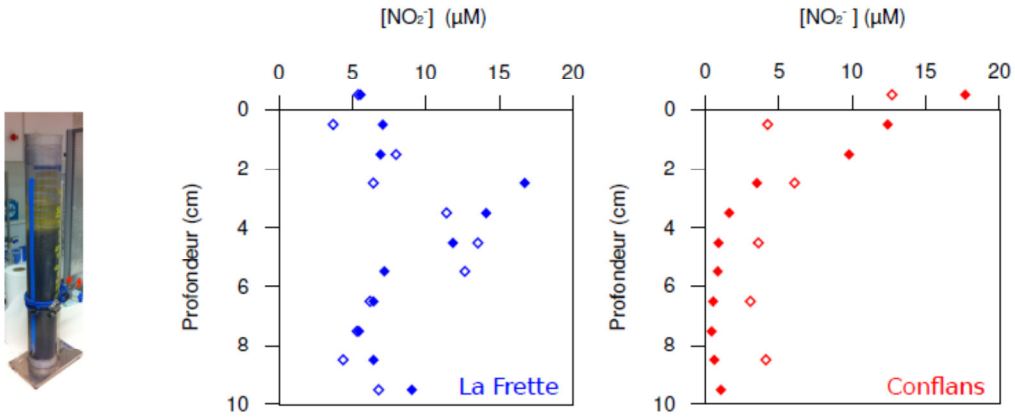


Figure 10 : Profils verticaux de concentrations en nitrite dans les eaux interstitielles des sédiments en amont (La Frette) et aval (Conflans) des rejets de la station d'épuration Seine Aval en juin et août 2012.

Le nombre de copies de gènes des différents groupes des nitrifiants en fonction de la profondeur a été déterminé pour les mêmes sédiments, amont et aval de la STEP SAV. En général, l'abondance des organismes nitrifiants est plus élevée en aval de la STEP (Fig. 11) ; en particulier les organismes oxydant l'ammonium (A) et oxydant le nitrite (C et D) sont présents en nombre supérieur en aval par rapport à l'amont. Ceci implique une capacité de nitrification plus élevée dans les sédiments en aval de la STEP.

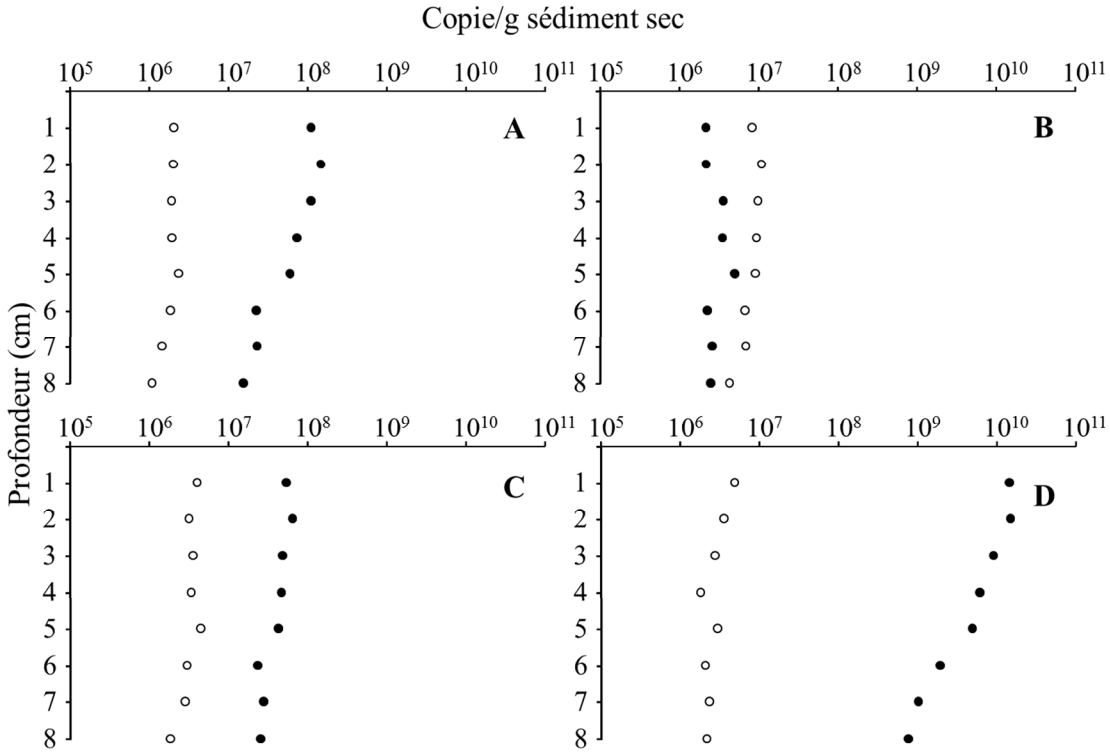


Figure 11 : Profils verticaux des nombre des copies des gènes des micro-organismes nitrifiants en amont (La Frette, en blanc) et aval (Conflans, en noir) des rejets de la station d'épuration Seine Aval en octobre 2013. Quantification du gène amoA des AOB (A), amoA des AOA (B), le gène nxrA pour le genre NOB Nitrobacter (C) et le gène 16S spécifique de Nitrospira (D).

3.4. Traçage isotopique du NO_2^- au cours de la dénitrification.

Très classiquement, on observe une diminution des concentrations de nitrite au cours de la réaction de dénitrification. Cette réduction s'est faite à un taux de 42,25 nmol gséd^{-1} min^{-1} pour la série de 100 µM nitrite et de 86,54 nmol gséd^{-1} min^{-1} pour la série de 500 µM dans les sédiments provenant du site aval de SAV et à un taux de 34,8 nmol gséd^{-1} min^{-1} pour la série de 100 µM et de 118,7 nmol gséd^{-1} min^{-1} pour la série de 500 µM dans les sédiments provenant du site amont de SAV. Plus la concentration initiale est importante plus le taux de réduction obtenu est fort. La diminution des concentrations en nitrite s'accompagne d'une augmentation du δ15N du nitrite résiduel. La figure 12 présente ces variations pour l'expérimentation réalisée avec 500µM sur le sédiment aval du STEP SAV.

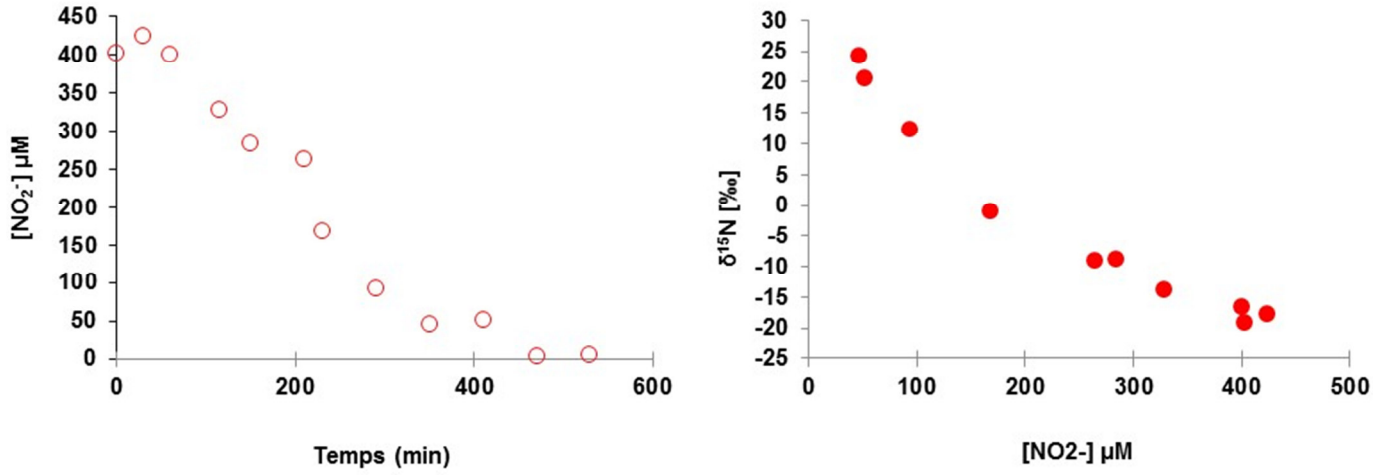


Figure 12 : Evolution des concentrations en nitrite au cours du temps et variations des compositions isotopiques pour le sédiment aval de SAV avec une solution initiale de nitrite à la concentration de 500 µM.

Au cours de la réaction de dénitrification et donc de la réduction des nitrites, une augmentation du $\delta^{15}N$ du nitrite résiduel est observée (Figure 12). Il y a donc un fractionnement isotopique observé au cours du processus de dénitrification avec le nitrite comme seule source d'azote. La figure 13 présente les coefficients de fractionnement isotopique calculés pour chacune des expérimentations.

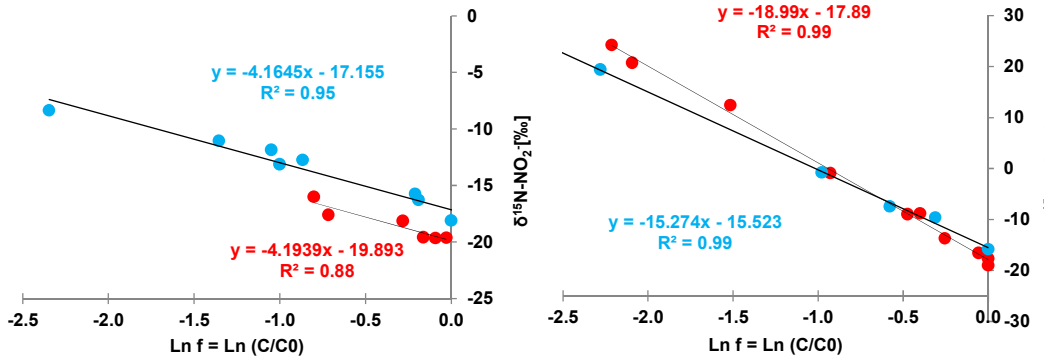


Figure 13 : Calcul du facteur de fractionnement isotopique pour l'expérimentation réalisée à partir du sédiment amont de SAV à gauche et aval de SAV à droite. En bleu la concentration initiale de 100 µM de nitrite et en rouge 500 µM.

Un fractionnement isotopique significatif est associé à la diminution des concentrations en nitrite en condition de dénitrification. Ce fractionnement isotopique est plus dépendant du type de sédiment que de la concentration initiale. En effet, quelle que soit la concentration initiale, le coefficient de fractionnement isotopique ε est de -4.2‰ pour les incubations réalisées à partir du sédiment prélevé en amont de la STEP Seine Aval. Pour les expérimentations réalisées avec le sédiment prélevé à l'aval, le coefficient est nettement plus important et varie entre -15.3 et -19 ‰.

Contrairement aux résultats obtenus pour l'azote, il n'y a pas de variation significative de la composition isotopique de l'oxygène des nitrites au cours de la dénitrification, et ce, quel que soit le sédiment. Cette absence de fractionnement isotopique visible pourrait être due à une équilibration des isotopes de l'oxygène des nitrites avec ceux de l'eau, dont le $\delta^{18}O$ (Casciotti *et al.*, 2007).

3.5 Bilan amont-aval des flux des formes dissoute de l'azote

Si l'on compare les concentrations d'avant 2007 (Cébron et al., 2003; Cébron and Garnier, 2005), avec celles de la période 2011-2014 sur les eaux traités de la STEP SAV, la gamme des concentrations en NH_4^+ a diminué de 22–46 mgN L^{-1} à 0.8–19 mgN L^{-1}. Alors que celle des concentrations en NO_2^- a plutôt augmenté de 0.07–0.28 mgN L^{-1} à 0.6–3.4 mgN L^{-1} tout comme les concentrations en NO_3 2.4–3.5 mgN L^{-1} à 4–37 mgN L^{-1} . Dans la Seine en aval de SAV (Conflans), les concentrations en NH_4^+ ont en moyenne sur toute la période diminué, de 7 7 mgNL^{-1} à 1.7 mgN L^{-1}.

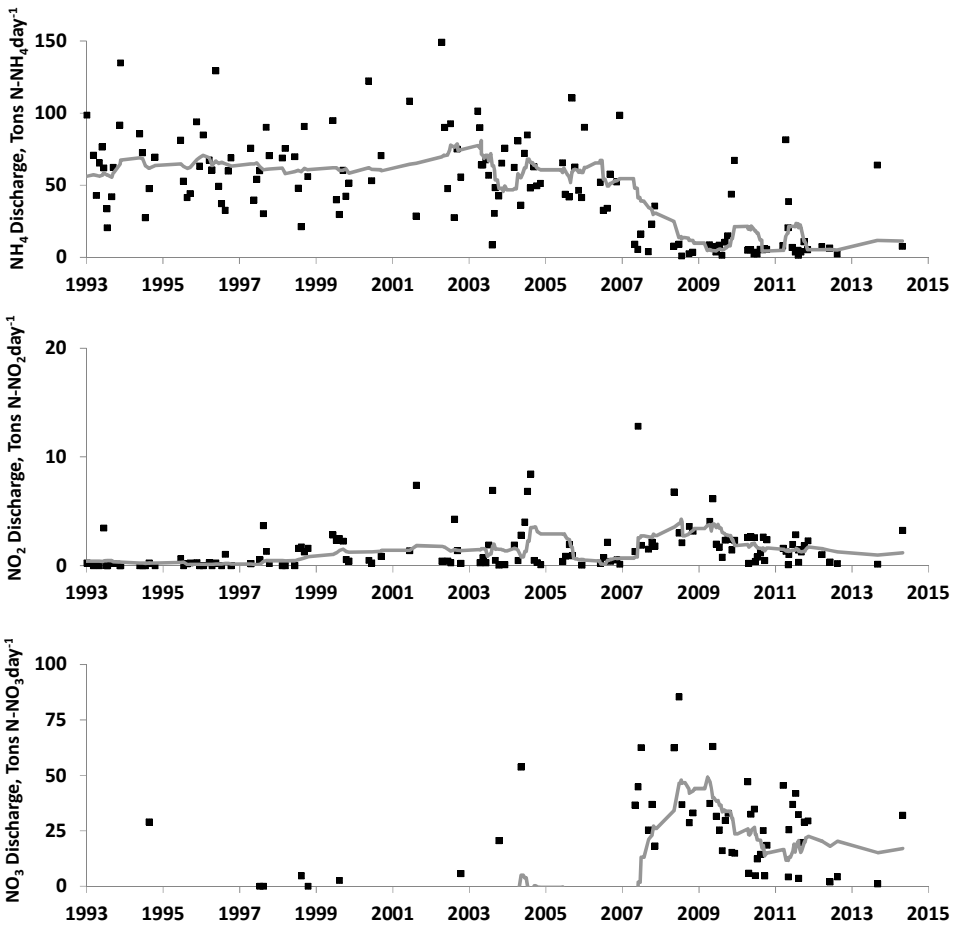


Figure 14 : Variations interannuelles des flux en ammonium, nitrite et nitrate fluxes en provenance de la STEP SAV de 1993 à 2014 (calculés par différence entre flux aval et amon). La courbe est la moyenne flottante (14 mois).

Ces modifications des teneurs en azote dans les effluents et dans la rivière se retrouvent bien entendu en termes de flux. Ainsi les flux de NH_4^+ issus de la STEP SAV,(calculés comme la différence entre les flux aval (Conflans) et amont (Maisons-Laffite) de la STEP, sont estimées à 57.5 ±22 tonnes N j^{-1} de 1993 à 2006 et réduits à 12.3 ±17.3 tonnes N j^{-1} depuis 2007, soit de plus d'un facteur 4 (Figure 14). Les flux de NO_2^- ont augmenté d'un facteur 2, de 1.2 ±1.9 tonnes N j^{-1} à 2.1 ±2 tonnes N j^{-1} pour les périodes 1993-2006 et 2007-2013 respectivement. Les flux de NO_3 issus de la station, négligeable avant 2007, s'est d'abord accru à 27 ±15 tonnes N j^{-1} en absence de dénitrification et a été diminué par 2 depuis 2012, avec l'implémentation de la dénitrification en STEP (Figure 14).

La variabilité autour des moyennes reflète les variations de débits, mais aussi des périodes de maintenance de la STEP avec perturbations des traitements, aboutissant temporairement à des situations d'avant 2007, ce que nous avons observé au cours de deux de nos campagnes (mai 2011 et septembre 2013).

3.6 Paramètres des communautés microbiennes et modélisation pluri-annuelle de la dynamique des nitrites en Seine

3.6.1 Détermination de paramètres de croissance et de biomasses de communautés microbiennes nitrifiantes

Les simulations optimales des batch inhibés reproduisent bien l'évolution des concentrations en nitrite lors de sa production par nitrosation et lors de sa consommation par nitratation, aussi bien pour les échantillons d'eau de Seine (Fig. 15) que pour ceux de la STEP Seine Aval pour les 4 batchs simulés, la corrélation entre les concentrations simulées et mesurées est supérieure à 0.99 pour les 10 meilleures simulations en termes de RMSE. Le critère utilisé pour l'ajustement des paramètres.

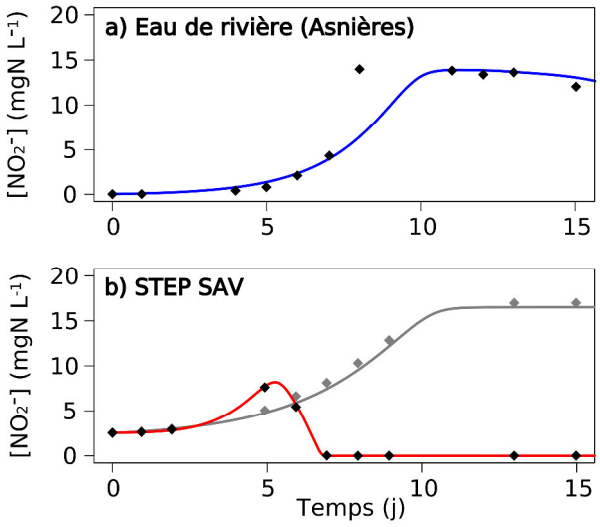


Figure 15 : Évolution des concentrations en nitrite dans les échantillons a) d'eau de Seine sans inhibiteurs (ligne bleue) et b) d'eau de rejet de STEP avec (ligne grise) et sans (ligne rouge) inhibiteur de la nitrosation. Les points et les lignes correspondent respectivement aux concentrations mesurées et à la meilleure simulation en termes de RMSE.

Les valeurs de paramètres optimaux obtenus dans cette étude pour les deux sources d'eau (Seine et rejet de la STEP Seine Aval, Tab. 2) sont toutes comprises dans les gammes de valeurs rencontrées dans la littérature, ce qui permet de valider

nos résultats. Les paramètres les plus variables dans l'étape de sélection des meilleures simulations de batchs (constantes de demi-saturation) sont aussi les plus variables dans la littérature, ce qui souligne la difficulté à définir une valeur optimale pour ces paramètres.

Les concentrations en biomasses nitrosante et nitratante dans les rejets sont plus fortes que dans l'eau de Seine d'un facteur supérieur à 3. Pour les deux milieux, les concentrations en biomasse nitrosante sont supérieures aux concentrations en biomasse nitratante. Les taux de croissance des communautés nitrosantes et nitratantes sont équivalents et sont très proches pour les eaux de rejet et l'eau prélevée en Seine en amont du rejet. L'afinité des communautés nitrosantes à l'ammonium est semblable pour les deux milieux ($K_{NH4^+;OA;Seine}$ = 2.0 mgN $^{L\ 1}$ et $K_{NH4^+;OA;Seine}$ = 1.5 mgN $^{L\ 1)}$. Les ommunautés nitratantes issues des rejets de la STEP Seine Aval ont une meilleure afinité au nitrite, avec une valeur de $K_{NO2\ ;ON;j}$ plus de 30 fois plus faible. Si elles survivent dans le milieu, ces communautés seront donc plus actives à l'aval du rejet que les communautés endémiques (plus de details sont à trouver dans Raimonet et al 2015).

Tableau 2 : Paramètres de nitrification optimaux obtenus suite à la validation sur les batchs non inhibés. L'indice i correspond à la fonction des micro-organismes (OA : oxydateurs d'ammonium ou ON : oxydateurs de nitrite) ; l'indice j correspond à la communauté de micro-organismes (Seine ou rejet de STEP).

	Seine		STEP Seine Aval	
Paramètre	OA	ON	OA	ON
$[BN_{i;j}]$ initiale (mgC L^{-1})	0.0075	0.0010	0.0270	0.0080
$\mu_{max;i;j}$ (h^{-1})	0.040	0.070	0.050	0.040
$K_{NH4^+;OA}$ (mgN L^{-1})	2.0		1.5	
$K_{NO2\ ;ON}$ (mgN L^{-1})		10.0		0.3

3.6.2 Modélisation pluri-annuelle de la dynamique des nitrites en Seine

Les paramètres optimaux de nitrification déterminés sur les batchs sans inhibiteurs (Tab. 4) sont implémentés dans le modèle ProSe. Deux simulations sont réalisées sur la période 2007-2012 : une première simulation avec une seule communauté de micro-organismes nitrosants et une seule communauté de micro-organismes nitratants, dont les paramètres sont déterminés sur les échantillons d'eau de Seine; une deuxième simulation, pour laquelle une deuxième communauté de micro-organismes nitrosants et une deuxième communauté de micro-organismes nitratants identifiées dans le rejet de la STEP Seine Aval sont explicitement simulées.

Pour la première simulation, les concentrations en biomasses nitrifiantes amont et dans les affluents sont constantes, égales aux biomasses estimées dans les batchs contenant de l'eau prélevée en Seine. Les concentrations en biomasse dans les rejets sont estimées grâce à une relation de corrélation avec les concentrations en matières en suspension (MES, Tusseau-Vuillemin et al, 2002). Pour la deuxième simulation, les concentrations en biomasses nitrifiantes sont décrites de la même manière, sauf pour le rejet de Seine Aval, pour lequel les concentrations en biomasses nitrosante et nitratante sont constantes, égales à celles obtenues pour l'ajustement sur le batch sans inhibiteur contenant de l'eau du rejet. Les communautés entrant dans le système au niveau de ce rejet ont des caractéristiques qui diffèrent de celles présentes dans le système en amont et qui sont décrites par les paramètres de croissance déterminés sur les échantillons de rejet de la STEP Seine Aval.

Lorsque seules les communautés nitrifiantes endémiques sont prises en compte dans le modèle, les concentrations sont correctement simulées en amont du rejet de Seine Aval et les fortes concentrations sont surestimées en aval du rejet (Fig. 16). La prise en compte de nouvelles communautés nitrifiantes dans le rejet de la STEP Seine Aval permet de bien reproduire la dynamique des nitrites aux stations de mesure sur toute la période d'étude, même à l'aval de la STEP Seine Aval. Cet effet est surtout visible sur les chroniques simulées à la station de contrôle de Poses (Fig. 16).

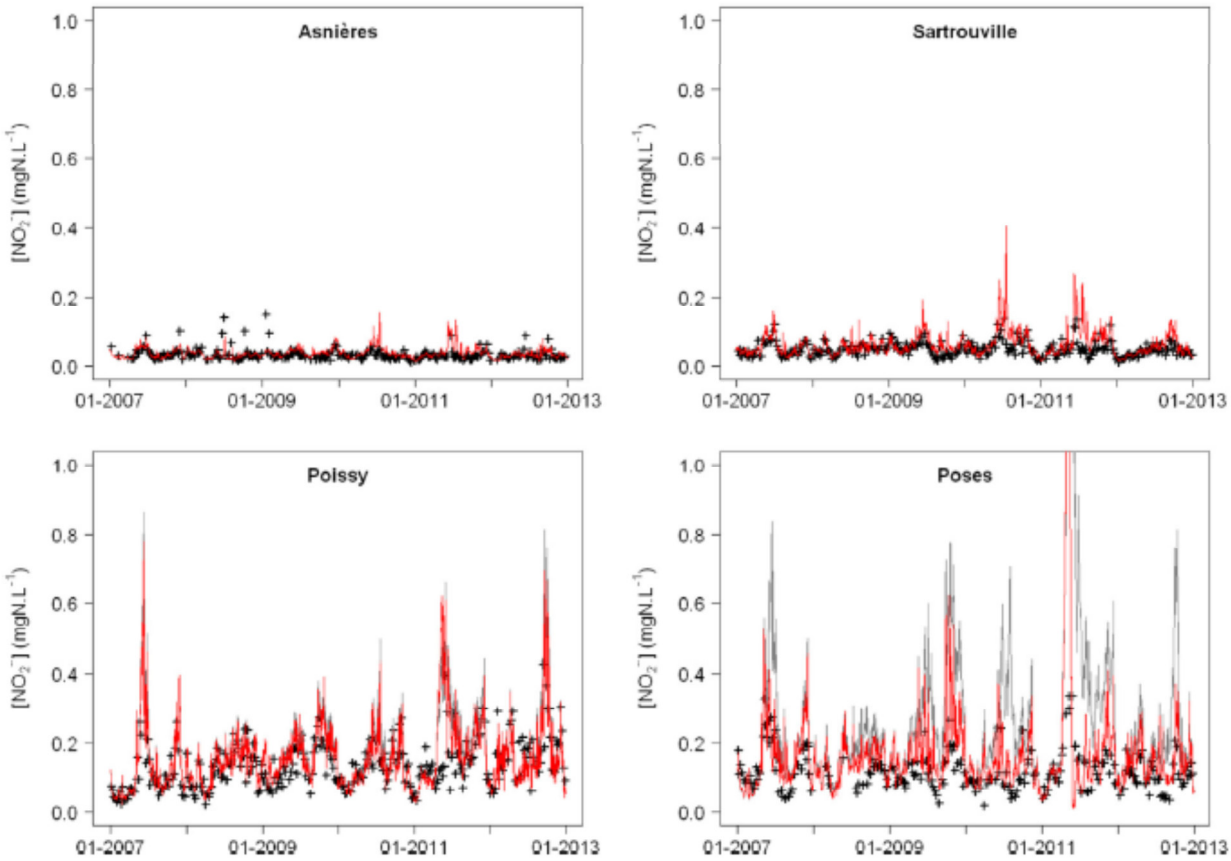


Figure 16 : Chroniques de concentrations en nitrite observées (croix noires) et simulées. Les lignes bleues correspondent aux résultats de la simulation avec les communautés nitrifiantes Seine seulement. Les lignes rouges correspondent aux résultats de la simulation avec les communautés nitrifiantes Seine et rejet de Seine Aval.

L'introduction de communautés nitrifiantes caractéristiques du rejet de Seine Aval a peu d'impact sur les concentrations simulées en ammonium et en nitrate. Ces concentrations sont contrôlées par d'autres processus biogéochimiques que la nitrification, comme la minéralisation de la matière organique pour l'ammonium, ou par les apports amonts, notamment pour le nitrate qui est en grande partie issu des grandes plaines agricoles à l'amont du domaine simulé.

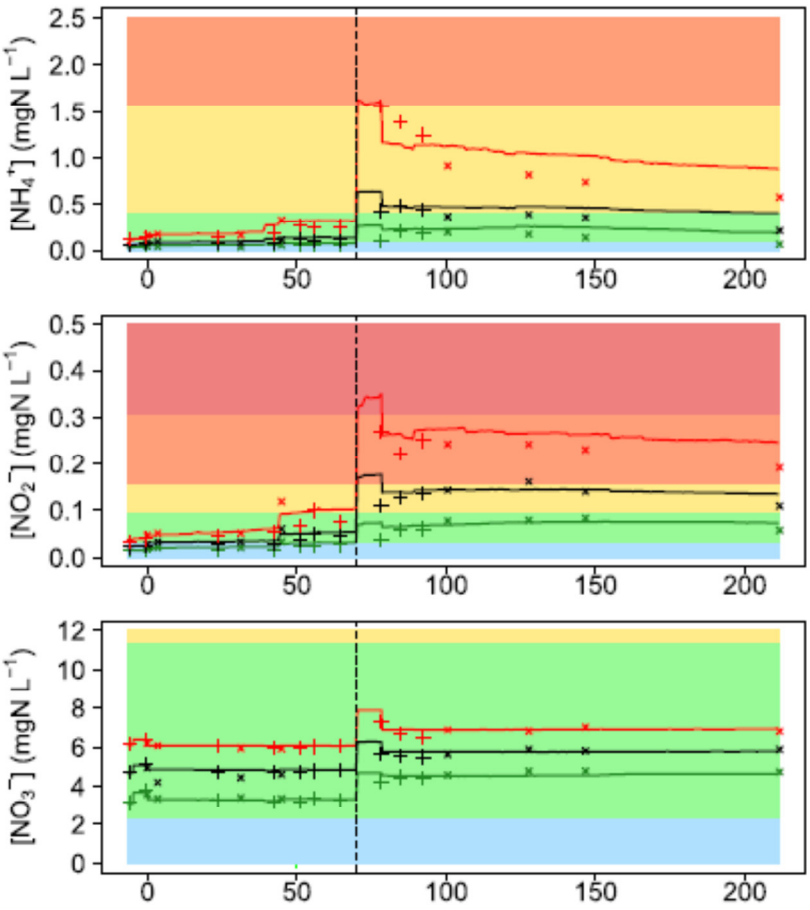


Figure 17 : Quantiles 10 % (vert), 50 % (noir) et 90 % (rouge) des concentrations en nitrite pour la période 2007-2012 le long du linéaire simulé. pk : distance depuis la station de jaugeage de Paris Austerlitz

La différentiation entre communautés endémiques et communautés issues du rejet de la STEP Seine Aval permet d'améliorer les quantiles des concentrations en nitrite simulées tout au long du linéaire d'étude (Fig. 17). L'estimation du quantile 90 % des concentrations en nitrite, utilisé pour évaluer l'état écologique du milieu dans le cadre de la DCE (Polus et al, 2010), est clairement améliorée à l'aval de la STEP Seine Aval. Avec la différenciation entre les communautés endémiques et celles issues du rejet de Seine Aval, le modèle constitue un outil de gestion et peut être utilisé pour évaluer l'impact sur les concentrations dans le milieu de modifications de traitement de l'azote dans la STEP Seine Aval. La mise en œuvre d'une microfiltration en traitement final aurait alors pour effet d'éliminer les communautés nitrosantes et nitratantes du rejet, et par là-même de voir les concentrations en nitrites à l'aval du rejet de SAV augmenter par rapport à la situation actuelle (Vilmin 2014; Raimonet et al. 2015).

4. Conclusions générales et perspectives

Cette étude a confirmé l'importante diminution des concentrations en ammonium observées en Seine depuis 2007 suite à la mise en place d'unité de nitrification au niveau de la station d'épuration Seine Aval, et une augmentation des concentrations en nitrite dans la Seine en aval proche de la station. Des améliorations sont encore nécessaires afin de diminuer les concentrations en nitrite lors de l'étape de dénitrification en service depuis 2012.

Les résultats obtenus suggèrent des changements d'activité et de communautés microbiennes qui ont été caractérisées le long de la Seine et dans les rejets de stations d'épuration. Il a été observé une forte dominance des bactéries oxydant le nitrite (NOB) vis-à-vis des organismes oxydant l'ammonium (AOB et AOA), aussi bien dans la Seine que dans les rejets de STEP. Le genre bactérien responsable de cette dominance est cependant différent dans ces deux milieux : *Nitrobacter* domine dans l'environnement tandis que *Nitrospira* domine dans les rejets de STEP. Un impact des rejets de Seine Aval a été observé dans la Seine, via une augmentation de la part des microorganismes du genre *Nitrospira* en aval de la STEP. Cela a permis notamment d'évaluer les changements de communautés microbiennes liés aux rejets de Seine Aval et de faire un lien avec la cinétique de nitrification. Des mesures de cinétiques et vitesses de nitrosation et nitratation en printemps/été 2013 ont permis de quantifier les paramètres cinétiques en conditions de faible débit et de température élevée, et de les comparer à ceux obtenus en avril et novembre 2012. Une étude de modélisation associée aux données obtenues lors d'incubations a également permis de calibrer les taux de croissance, V_{max}, K_m et biomasse microbienne à chaque station et saison. La mise en perspective des données de cinétique et d'abondance microbienne suggère que les NOB sont peu actives dans le cycle de l'azote, malgré une abondance importante. Cette faible activité de nitrification peut provenir de leur comportement mixotrophe, capacité à utiliser un métabolisme hétérotrophe, mais peut-être aussi d'une limitation en substrat dans la Seine, les *Nitrospira* étant adaptés aux fortes concentrations en STEP. D'une manière générale, les deux étapes de la nitrification ont été modifiée par les nouveaux traitements en STEP.

De premières mesures de flux benthiques ont mis en évidence le comportement de puits à nitrite des sédiments en conditions oxiques en période estivale, ainsi que la capacité des sédiments à se comporter comme des puits ou sources en fonction des conditions environnementales telles que l'oxygénation. Un exercice de modélisation couplé aux mesures de vitesses de réactions a permis de tester et valider les hypothèses formulées.

La méthode de prélèvement de vases fluides ayant été mise au point en 2012 (non montré), des études privilégiées sur les vases fluides permettront de caractériser les vitesses réactionnelles et communautés microbiennes associées, en simulant l'alternance de conditions oxiques et anoxiques potentiellement associées à la remise en suspension des vases fluides par le transit fluvial. Une étude de la répartition benthique des sédiments consolidés et vases fluides permettra de déterminer la répartition spatiale de ces sédiments dans la Seine, et ainsi la contribution relative des flux benthiques.

Le couplage entre des méthodes expérimentales et de modélisation biogéochimiques a permis de déterminer les paramètres cinétiques de croissance et les biomasses des communautés oxydatrices d'ammonium et oxydatrices de nitrite dans la Seine et dans le rejet de la STEP Seine Aval. L'interprétation d'expérimentationsen milieu contrôlé avec le module biogéochimique C-rive montre un fonctionnement différent entre les communautés issues de ces deux milieux, surtout pour les communautés nitratantes. Ces résultats concordent avec ceux de Cébron et al (2004), montrent que la STEP Seine Aval a un impact sur la diversité microbienne à l'aval de son rejet, aussi bien avant qu'après la mise en place de la filière de nitrification-dénitrification.

De plus cette étude montre que les communautés nitrifiantes issues des rejets de la STEP Seine Aval ont un fonctionnement différent des communautés endémiques. La prise en compte de ces différences dans le modèle ProSe permet de quantifier l'évolution respective de ces communautés et leur impact sur les teneurs en nitrite. Les quantiles de concentration en nitrite, et notamment le quantile 90 % employé pour définir l'état écologique du milieu, sont correctement estimés par le modèle. Le modèle permet d'accéder à des informations difficilement accessibles par la mesure, comme des biomasses et des flux de matières liés aux différents processus biogéochimiques et peut s'avérer utile pour estimer l'impact de modifications des filières de traitement dans les STEPs.

L'utilisation du traçage isotopique naturel, méthode indépendante et complémentaire, a montré qu'il est possible de tracer les variations de la composition isotopique du nitrite au cours du processus de la dénitrification. Il conviendra de réaliser la même approche dans des conditions de nitrification et de développer un modèle de calcul du devenir de la concentration et de la composition isotopique des substrats azotés (NH_4^+, NO_2^- et NO_3^-). L'objectif est de déterminer via la mesure *in situ* de la composition isotopique du nitrite, la part provenant de la nitrification de celle provenant de la dénitrification.

5. Remerciements

Nous remercions Erwan Garcia Gonzalez, Julien Pouillaude, Céline Briand et Sabrina Guérin pour leur contribution et leur disponibilité pour l'échantillonnage au cours de l'année 2012, Benjamin Mercier et Anun Martinez pour leur contribution en laboratoire et sur le terrain, Laura Culoma, Laurence Millot Olivier Schiettekatte, Arnaud Blanchouin Adrienne Jonnet, Bruno Monteiro, Lucas Gandy et Aurélie Mothet pour leur participation aux expériences d'avril ou novembre, Alexis Groleau et Nicolas Escoffier pour l'invitation à Bougival, Jean-Marie Mouchel et Michel Poulin pour leur participation au lancement du projet. Nous remercions la Région Île-de-France qui a financé le salaire de M. Raimonet (post-doctorante) et de N. Aissa-Grouz (doctorante).

6. Références

Bae W, Baek S, Chung J, Lee Y (2001) Optimal operational factors for nitrite accumulation in batch reactors. *Biodegradation* 12(5) :359–366

Belser LW, Mays EL (1982) Use of nitrifier activity measurements to estimate the efficiency of viable nitrifier counts in soils and sediments. *Applied and Environmental Microbiology* 43(4) :945–948

Billen G, Garnier J, Hanset P (1994) Modelling phytoplankton development in whole drainage net-works : The riverstrahler model applied to the Seine river system. *Hydrobiologia* 289 :119-137

Brion N, Billen G (1998) Une réévaluation de la methode d'incorporation de H14C03- pour mesurer la nitrification autotrophe et son application pour estimer des biomasses de bactéries nitrifiantes. *Revue des sciences de l'eau* 11(2) :283,

Casciotti, K.L., Böhlke, J.K., McIlvin, M.R., Mroczkowski, S.J. and Hannon, J.E. (2007) 'Oxygen Isotopes in Nitrite: Analysis, Calibration and Equilibration', *Analytical Chemistry*, 79, pp. 2427-2436.

Cébron A (2004) Nitrification, bactéries nitrifiantes et émission de N2O. PhD thesis, Pierre et Marie Curie, Paris

Cébron A., Berthe T. & Garnier J. (2003). Nitrification and Nitrifying bacteria in the lower Seine River and estuary. Applied Envir. Microb., 69: 7091-7100.

Cébron, A., Coci, M., Garnier, J. and Laanbroek, H. J. (2004) 'Denaturing gradient gel electrophoretic analysis of ammonia-oxidizing bacterial community structure in the lower Seine River: Impact of Paris wastewater effluents', *Applied and Environmental Microbiology,* 70(11), pp. 6726-6737.

Cébron A. & Garnier J. (2005). Nitrobacter and Nitrospira genera as representative of the nitrite oxidizing bacteria: detection, quantification and growth along the lower Seine River. Wat. Res., 39: 4979-4992.

Dähnke, K. and Thamdrup, B. (2013) 'Nitrogen isotopie dynamycs and fractionation during sedimentary denitrification in Boknis Eck, Baltic Sea', *Biogeosicences*, 10, pp. 681-709.

Even, S. 1995. Modélisation d'un écosystème fluvial : la Seine - Le modèle prose. . Centre d'Informatique Géologique, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

Even, S., J.-M. Mouchel, P. Servais, N. Flipo, M. Poulin, S. Blanc, M. Chabanel, and C. Paffoni. 2007. Modeling the impacts of Combined Sewer Overflows on the river Seine water quality. Sciences of Total Environment 375:140–151.

Even, S., M. Poulin, J. Garnier, G. Billen, P. Servais, A. Chesterikoff, and M. Coste. 1998. River ecosystem modelling: Application of the ProSe model to the Seine river (France). Hydrobiologia 373:27–37.

Even, S., M. Poulin, J.-M. Mouchel, M. Seidl, and P. Servais. 2004. Modelling oxygen deficits in the Seine river downstream of combined sewer overflows. Ecol. Model. 173:177–196.

Focht DD, Verstraete W (1977) Biochemical ecology of nitrification and denitrification [soils]. *Advances in Microbial Ecology* 1 :135–214,

Dionisi, H. M., Harms, G., Layton, A. C., Gregory, I. R., Parker, J., Hawkins, S. A., Robinson, K. G. and Sayler, G. S. (2003) 'Power analysis for real-time PCR quantification of genes in activated sludge and analysis of the variability introduced by DNA extraction', *Applied and Environmental Microbiology,* 69(11), pp. 6597-6604.

Flipo, N., S. Even, M. Poulin, M.-H. Tusseau-Vuillemin, T. Améziane, and A. Dauta. 2004. Biogeochemical Modelling at the River Scale: Plankton and Periphyton Dynamics - Grand Morin case study, France. Ecol. Model. 176:333–347.

Flipo, N., C. Rabouille, M. Poulin, S. Even, M. H. Tusseau-Vuillemin, and M. Lalande. 2007. Primary production in headwater streams of the Seine basin: the Grand Morin case study. Sciences of Total Environment 375:98–109.Garnier J, Billen G, Coste M

(1995) Seasonal succession of diatoms and chlorophycae in the drainage network of the river Seine : Observations and modelling. *Limnol Oceanogr* 40(4) :750-765

Garnier, J., G. Billen, A. Cébron (2007). Modelling nitrogen transformations in the lower Seine river and estuary (France): impact of wastewater release on oxygenation and N_2O emission. *Hydrobiologia*, 588: 291-302

Garnier J, Billen G, Aissa-Grouz N, Romero E, Martinez A, Mercier B, Tronquart O, Rolland A (2012) Qualité de l'eau de l'axe seine : quels changements depuis la mise aux normes des STEPS de l'agglomération parisienne? Tech. rep.

Glass C, Silverstein J (1998) Denitrification kinetics of high nitrate concentration water : pH effect on inhibition and nitrite accumulation. *Water Research* 32(3) :831–839

Graham, D. W., Knapp, C. W., Van Vleck, E. S., Bloor, K., Lane, T. B. and Graham, C. E. (2007) 'Experimental demonstration of chaotic instability in biological nitrification', *ISME Journal,* 1(5), pp. 385-393.

Henriksen K, Kemp WM (1988) Nitrification in estuarine and coastal marine sediments. In : Nitrogen cycling in coastal marine sediments, T. H. Blackburn and J. Sørensen, pp 201–249

Huang, Z., Gedalanga, P. B., Asvapathanagul, P. and Olson, B. H. (2010) 'Influence of physicochemical and operational parameters on Nitrobacter and Nitrospira communities in an aerobic activated sludge bioreactor', *Water Research,* 44(15), pp. 4351-4358.

Jin, T., Zhang, T. and Yan, Q. (2010) 'Characterization and quantification of ammonia-oxidizing archaea (AOA) and bacteria (AOB) in a nitrogen-removing reactor using T-RFLP and qPCR', *Applied Microbiology and Biotechnology,* 87(3), pp. 1167-1176.

Jiménez E, Giménez J, Ruano M, Ferrer J, Serralta J (2011) Effect of pH and nitrite concentration on nitrite oxidation rate. Bioresource Technology 102(19) :8741–8747.

Jones, M.N. (1984). Nitrate reduction by shaking with cadmium: alternative to cadmium columns. Water. Res., 18 (5): 643‑46.

Kelso B, Smith RV, Laughlin RJ, Lennox SD (1997) Dissimilatory nitrate reduction in anaerobic sediments leading to river nitrite accumulation. *Applied and Environmental Microbiology* 63(12) :4679–4685

Kim DJ, Lee DI, Keller J (2006) Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. *Bioresource Technology* 97(3) :459–468

McGarity JW, Myers RJK (1968) Denitrifying activity in solodized solonetz soils of eastern australia. *Soil Science Society of America Journal* 32(6) :812–817.

McIlvin, M.R., and Altabet, M.A. (2005) 'Chemical conversion of nitrate and nitrite to nitrous oxide for nitrogen and oxygen isotopic analysis in freshwater and seawater' *Analytical Chemistry,* 77, 5589.

Mincer, T. J., Church, M. J., Taylor, L. T., Preston, C., Kar, D. M. and DeLong, E. F. (2007) 'Quantitative distribution of presumptive archaeal and bacterial nitrifiers in Monterey Bay and the North Pacific Subtropical Gyre', *Environmental Microbiology,* 9(5), pp. 1162-1175.

Polus E, de Fouquet C, Flipo N, Poulin M (2010) Spatial and temporal caracterization of "river water bodies". Revue des Sciences de l'Eau / Journal of Water Science 23(4) :415_429

Raimonet, M., L.Vilmin, N. Flipo, V. Rocher, A. M. Laverman (2015) Modeling the fate of nitrite in an urbanized river using experimentally obtained nitrifier growth parameters. *Water Research* 73:373-387.

Rocher V, Garcia-Gonzalez E, Paffoni C, Thomas W (2011) La production de nitrites lors de la dénitrification des eaux usées : un sujet sensible et complexe ! L' Eau, l'industrie, les nuisances (344) :80–83.

Rotthauwe, J. H., Witzel, K. P. and Liesack, W. (1997) 'The ammonia monooxygenase structural gene amoA as a functional marker: Molecular fine-scale analysis of natural ammonia-oxidizing populations', *Applied and Environmental Microbiology,* 63(12), pp. 4704-4712.

Ruiz G, Jeison D, Chamy R (2003) Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Research* 37(6) :1371–1377.

Sahan, E. and Muyzer, G. (2008) 'Diversity and spatio-temporal distribution of ammonia-oxidizing Archaea and Bacteria in sediments of the Westerschelde estuary', *Fems Microbiology Ecology,* 64(2), pp. 175-186.

Sebilo, M., Billen, G., Grably, M. and Mariotti, A. (2003) Isotopic composition of nitrate-nitrogen as a marker of riparian and benthic denitrification at the scale of the whole Seine River system. Biogeochemistry 63(1), 35-51.

Semaoune, P., Sebilo, M., Templier, J. and Derenne, S. (2012) 'Is there any isotopic fractionation of nitrate associated with diffusion and advection', *Environmental Chemistry*, 9(2), pp. 158-162.

Slawyk, G., MacIssac, J.J., (1972). Comparison of two automated ammonium methods in a region of coastal upwelling. *Deep. Sea. Res., Elsevier,* 19 (7): 521‑24.

Sonthiphand, P., Cejudo, E., Schiff, S. L. and Neufeld, J. D. (2013) 'Wastewater Effluent Impacts Ammonia-Oxidizing Prokaryotes of the Grand River, Canada', *Applied and Environmental Microbiology,* 79(23), pp. 7454-7465.

Tallec G., Garnier J., Gousailles M. (2006). Nitrogen removal in a wastewater treatment plant through biofilters: nitrous oxide emissions during nitrification and denitrification: *Bioprocess Biosyst Eng* 29:323–333

Tusseau-Vuillemin MH, Garnier J, Servais P, Laroche L (2002) Charges domestiques spéci_ques et rejets de station d'épuration. Tech. rep., PIREN-Seine

Van Cleemput, O. and Baert,L. (1984) 'Nitrite: a key compound in N loss processes under acid conditions?', *Plant and Soil*, 76, pp. 233-241.

Van Leeuwen, F. (2000) 'Safe drinking water: the toxicologist's approach', *Food and Chemical Toxicology* 38, Supplement 1(0): S51 S58, DOI 10.1016/S0278 6915 (99) 00140 4.

von der Wiesche M, Wetzel A (1998) Temporal and spatial dynamics of nitrite accumulation in the river lahn. *Water Research* 32(5) :1653–1661.

Vilmin, L. 2014. Modélisation du fonctionnement biogéochimique de la Seine de l'agglomération parisienne à l'estuaire à différentes échelles temporelles. . MINES ParisTech.

Vilmin, L., N. Aissa-Grouz, J. Garnier, G. Billen, J.-M. Mouchel, M. Poulin, and N. Flipo. 2015a. Impact of hydro-sedimentary processes on the dynamics of soluble reactive phosphorus in the Seine River. Biogeochemistry 122:229–251.

Vilmin, L., N. Flipo, C. de Fouquet, and M. Poulin. 2015b. Pluri-annual sediment budget in a navigated river system: the Seine River (France). Sciences of Total Environment 502:48–59.

Vilmin L, Flipo N, Poulin M (2012) Le modèle de simulation biogéochimique C-rive. Tech. rep., PIREN-Seine

Webster G, Embley TM, Freitag TE, Smith Z, Prosser JI (2005) Links between ammonia oxidizer species composition, functional diversity and nitrification kinetics in grassland soils. *Environmental Microbiology* 7(5) :676–684.

Wilderer PA, Jones WL, Dau U (1987) Competition in denitrification systems affecting reduction rate and accumulation of nitrite. *Water Research* 21(2) :239–245.

La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants[1]

Gilles Varrault[1*], Phuong Thanh Nguyen[2], Zeinab Matar[1], Caroline Soares-Pereira[1], Caroline Bonnot[3], Edith Parlanti[2], Josette Garnier[4], Sylvie Derenne[4], Marc Benedetti[3], Alexandre Gelabert[3], Adèle Bressy[1], Lila Boudahmane[1], Yuzhe Guo[2], Jérémie Parot[2], Benjamin Mercier[4], Anunciacion Martinez[4], Marie-Ange Cordier[2], Laure Cordier[3], Christelle Anquetil[4], Mickael Tharaud[3], Mohamed Saad[1]

[*]varrault@u-pec.fr

[1] LEESU, UPEC, UPEMLV, ENPC, AgroParisTech, UMR MA 102
[2] EPOC, Bordeaux 1, Bordeaux 4, EPHE, CNRS, UMR 5805
[3] Equipe Géochimie des Eaux, Univ. Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Institut de Physique du Globe - UMR 7154, Paris
[4] METIS, UPMC, EPHE, CNRS, UMR 7619
Contact : varrault@u-pec.fr

Sommaire

Partie A- Sources et variabilité de la matière organique dans le bassin de la Seine..... 85
1 Introduction 85
2 Matériel et méthodes 85
3 Résultats et discussion 93
4 Synthèse 115
5 Conclusions et perspectives..... 116
Partie B- Influence de la matière organique sur la spéciation des polluants 118
1. Introduction 118
2. Matériel et méthodes 118
3. Résultats et discussion 120
4. Conclusion et perspectives 126
5. Références bibliographiques..... 128

[1] En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :
Varrault G. et al. (2016) – La matière organique dans le bassin de la Seine : variabilité, sources et influence sur la spéciation des micropolluants. Dans « Biogéochimie de l'axe fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

Partie A- Sources et variabilité de la matière organique dans le bassin de la Seine

1 Introduction

La matière organique dissoute (MOD) joue un rôle important à plusieurs niveaux. Son rôle est notamment très important sur la biogéochimie des micropolluants métalliques et organiques car elle influence potentiellement leur spéciation et leur biodisponibilité. En excès dans les eaux de surface sous une forme biodégradable, elle peut conduire à des déficits en oxygène lors de sa minéralisation. En outre, d'un point de vue opérationnel, la matière organique est un paramètre clé lors de la potabilisation des eaux. Elle est notamment impliquée dans la formation de sous-produits de désinfection et dans le colmatage des membranes de traitement des eaux. Elle peut enfin être difficile à éliminer entrainant un dépassement de la norme en sortie d'usine et/ou un surcout lié à un usage plus important de réactifs. Il a été déjà démontré que l'influence de la MOD sur la spéciation des polluants, sur la formation de sous-produits de désinfection et sur le colmatage des membranes de traitement dépend des teneurs en MOD dans le milieu mais aussi pour une large part de ses propriétés physico-chimiques.

Il s'agit ici de déterminer les sources de cette matière organique. Nous souhaitons donc tracer les sources de la matière organique dans les zones peu urbanisées situées en amont de la Seine, de la Marne et de l'Oise et d'estimer leur variabilité spatio-temporelle. Les sources de matière organique dissoute sont multiples:

- Autochtone naturelle: provenant du biote présent dans le milieu (algues, bactéries, macrophytes),
- Allochtone naturelle: issue des sols
- Allochtone anthropique: rejets urbains domestiques et industriels.

La proportion du carbone organique dissous (COD) selon ces différentes sources varie avec la saison et la nature du bassin versant. Afin d'identifier les sources de matière organique dans les zones amont du bassin de la Seine, trois campagnes snapshot ont été menées dans le bassin de la Seine en basses eaux (novembre 2011 et août 2012) et en hautes eaux (février 2013). Ces campagnes ont été menées sur un grand nombre de sites localisés principalement à l'amont de l'agglomération parisienne. En outre, un suivi mensuel a été réalisé sur une période d'un an au niveau de l'agglomération parisienne dans le but de mettre en évidence l'impact des rejets de l'agglomération sur la MOD dans le milieu récepteur à l'aval de l'agglomération tant en termes de qualité que de quantité.

2 Matériel et méthodes

2.1 Les campagnes « snapshot »

La localisation des sites échantillonnés durant les trois campagnes snapshot est présentée respectivement sur les figures 1, 2 et 3. Le descriptif complet des stations échantillonnées ainsi que leurs codes sont mentionnés dans le tableau 1 ci-dessous. Ces codes sont utilisés dans certaines figures de ce rapport.

Les deux campagnes de basses eaux ont été menées en novembre 2011 et en août/septembre 2012 à des conditions de débits similaires (environ 100 $m^3.s^{-1}$ à Austerlitz). Le débit restitué par les grands lacs de Seine contribue à environ 50% en août/septembre 2012 contre seulement 20% en novembre 2011 (soutien étiage tardif). La campagne de hautes eaux s'est déroulée en février 2013 avec des débits de 280 m^3s^{-1} pour l'Oise à Creil, de à 700 m^3s^{-1} pour la Seine à Alfortville et de 350 m^3s^{-1} pour la Marne à Gournay.

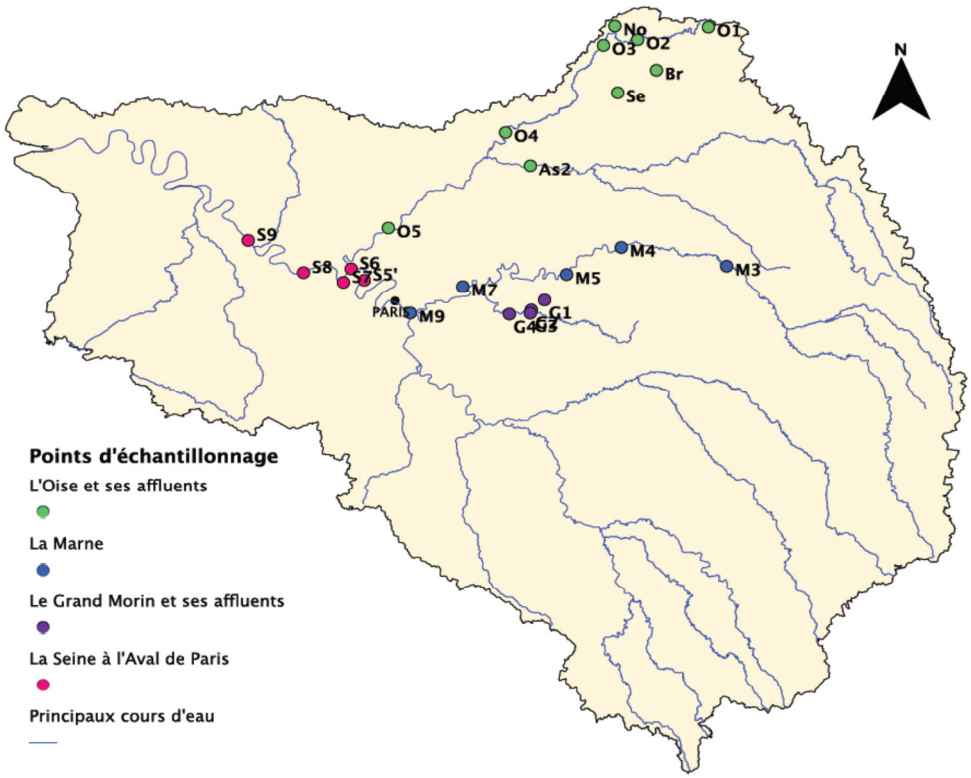
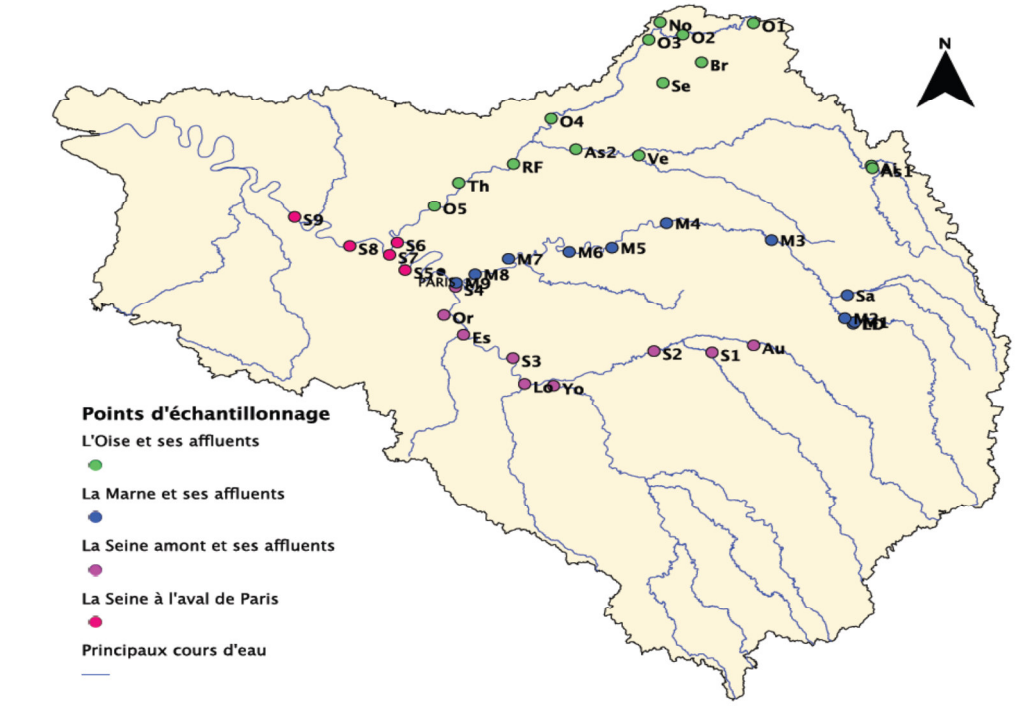


Figure 1 : Localisation des stations échantillonnées durant la campagne snapshot de novembre 2011 (basses eaux)



+

Figure 2 : Localisation des stations échantillonnées durant la campagne snapshot d'août/septembre 2012 (basses eaux)

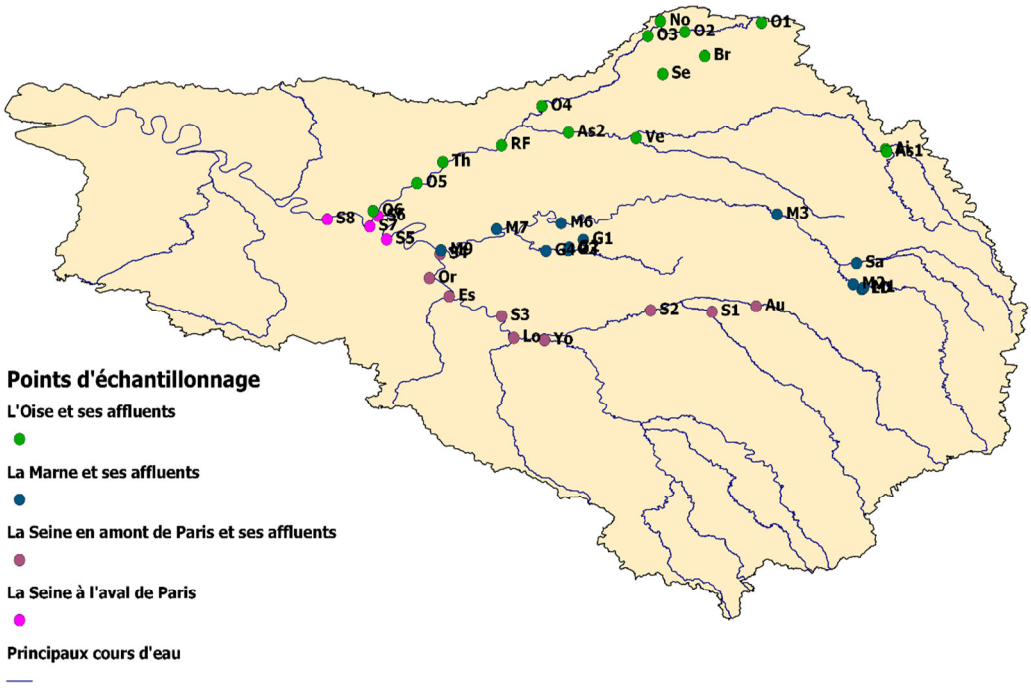


Figure 3 : Localisation des stations échantillonnées durant la campagne snapshot de février 2013 (hautes eaux)

En plus de ces trois campagnes snapshot, d'autres campagnes ont été menées sur l'axe sur l'axe Marne de l'aval du réservoir à St Maurice, et en basse Seine de l'amont de Paris à Tancarville (basses eaux) ou Vernon (hautes eaux). Ces campagnes ont permis d'établir les profils longitudinaux des concentrations en carbone particulaire (COP), dissous (COD) et dissous biodégradable (CODB) pour des périodes de basses eaux (8 campagnes entre 2011 et 2014) et hautes eaux (février 2013) sur l'axe Marne et en basse Seine.

Tableau 1 : Descriptif et codes des stations échantillonnées durant les trois campagnes snapshot

Sous-bassin	Rivière - Station	Code
Gd Morin-Marne	Rû de Fosse Rognon (Melarchez)	G1
Gd Morin-Marne	Rû des Avenelles (Moulin)	G2
Gd Morin-Marne	Rû de l'Orgeval (Theil)	G3
Gd Morin-Marne	Grand Morin (Tresmes)	G4
Marne	Lac de Der (Arrigny)	LD
Marne	Marne (Larzicourt)	M1
Marne	Marne (Moncetz l'Abbaye)	M2
Marne	Marne (Matougues)	M3
Marne	Marne (Dormans)	M4
Marne	Marne (Saulchery)	M5
Marne	Marne (Sammeron)	M6
Marne	Marne (Annet/Marne)	M7
Marne	Marne (Neuilly/Marne)	M8
Marne	Marne (Saint Maurice)	M9

Sous-bassin	Rivière – Station	Code
OISE	La Vesle (Ciry)	Ve
OISE	Aire (Termes)	Ai
OISE	Aisne (Senuc)	As1
OISE	Aisne (Vic/Aisne)	As2
OISE	La rivière brune (Houry)	Br
OISE	Le Noirrieu (Tupigny)	No
OISE	Oise (Forêt Hirson)	O1
OISE	Oise (Proisy)	O2
OISE	Oise (Macquigny)	O3
OISE	Oise (Ribécourt-Dreslincourt)	O4
OISE	Oise (Beaumont/Oise)	O5
OISE	Oise (Neuville/Oise)	O6
OISE	Ruisseau forestier Compiègne	RF
OISE	La Serre (Crecy/Serre)	Se
OISE	Le Therain (Cramoisy)	Th

Sous-bassin	Rivière - Station	Code
Seine	Aube (Arcis/Aube)	Au
Seine	Essonne (Corbeil-Essonnes)	Es
Seine	Loing (Moret/Loing)	Lo
Seine	Orge (Savigny/Orge)	Or
Seine	Seine (Mery/Seine)	S1
Seine	Seine (Marnay/Seine)	S2
Seine	Seine (Fontaine le port)	S3
Seine	Seine (Alfortville)	S4
Seine	Seine (Bougival)	S5
Seine	Seine (Conflans Ste Honorine)	S6
Seine	Seine (Poissy)	S7
Seine	Seine (Porcheville)	S8
Seine	Seine (Vernon)	S9
Seine	Yonne (Cannes-Ecluse)	Yo

2.2 Le suivi mensuel dans l'agglomération parisienne

Un suivi mensuel a été réalisé sur une période d'un an au niveau de l'agglomération parisienne dans le but de mettre en évidence l'impact des rejets de l'agglomération sur la MOD tant en termes de qualité que de quantité (Matar, 2012). Il y'a eu 9 campagnes d'octobre 2010 à septembre 2011. Quatre sites du milieu récepteur ont été échantillonnés en 2010 et 2011. Ces sites sont localisés à Ussy/Marne (Marne, amont de l'agglomération parisienne), Fontaine-le-Port (Seine amont de l'agglomération parisienne), Andresy (Seine, aval des rejets de la STEP Seine-Aval) et Conflans-Sainte-Honorine (Oise).

2.3 Les outils de caractérisation de la matière organique

La matière organique contenue dans les échantillons a été caractérisée par un grand nombre de techniques différentes. Ces techniques sont présentées succinctement ci-dessous.

2.3.1 La concentration en carbone organique dissous

Pour la mesure du COD, un volume de 38 ml d'échantillon filtré à 0.7µm à travers un filtre grillé à 450°C, est introduit dans un tube en verre préalablement grillé à 450°C aussi. 2ml d'acide orthophosphorique sont ajoutés dans le tube qui est conservé à 5°C jusqu'au jour d'analyse. L'analyse est effectuée dans un délai généralement inférieur à une semaine. Les concentrations en carbone organique dissous ont été mesurées à l'aide d'un appareil Shimadzu TOC-V CSN. Le principe de la mesure consiste en une oxydation catalytique à haute température (680°C) du carbone organique contenu dans les échantillons filtrés, acidifiés (HCl 2N) à pH 2 et purgés pendant 6 minutes avec de l'air synthétique (qualité 5.0, Linde Gas) pour éliminer le carbone inorganique. Pour chaque échantillon le résultat donné est la moyenne d'au moins trois mesures satisfaisantes en termes d'écart type et de coefficient de variation. L'appareil est étalonné à l'aide d'une solution standard de phtalate de potassium $C_6H_4(CCOK)(COOH)$ diluée à différentes concentrations. Différentes gammes d'étalonnage ont été utilisées en fonction de la concentration en COD des échantillons afin d'optimiser la précision des mesures. La limite de quantification est de 0,3 $mgC.l^{-1}$.

2.3.2 Le fractionnement de la MOD

Afin de caractériser la répartition du carbone organique dissous entre les fractions hydrophobes (HPO), transphilique (TPI) et hydrophile (HPI), la MOD des différents échantillons prélevés a été fractionnée selon des critères de polarité. Pour ce faire, nous avons décidé de choisir les deux résines présentant la meilleure adsorption DAX-8 et XAD-4 (composées de méthacrylate de polyméthyle) afin de retenir d'une part la fraction hydrophobe (HPO) et d'autre part la fraction transphilique (TPI) de la MOD. La rétention de la matière organique sur ces résines repose sur un équilibre soluté/résine, contrôlé par les propriétés physicochimiques de la surface. Le protocole détaillé figure dans la thèse de Zeinab Matar (Matar, 2012).

2.3.3 Le carbone organique dissous biodégradable (CODB)

Le carbone organique dissous biodégradable est mesuré selon la méthode des bioessais (Servais et al., 1995). Le carbone organique dissous est mesuré au temps T0 du prélèvement/filtration et après 50j d'incubation (Tfin) à l'obscurité, sous agitation et à la température du laboratoire (20°C). La différence entre le T0 et le Tfin représente la quantité de carbone biodégradable.

Le matériel utilisé (stockage de l'eau, appareil à filtration) est lavé à l'eau distillée, puis à l'eau milliQ et rincé à l'eau du point pour chacune des stations de prélèvement. L'eau est filtrée à travers un filtre GF/F grillé à 500°C pendant 5h. Le filtrat est conservé dans un tube en verre grillé de 40ml auquel on ajoute de l'acide (0,1 ml H_2SO_4 4 M dans 30 ml). Pour le bioessai, 200 ml d'eau filtrée sont versés dans un flacon en verre grillé et ensemencés en bactéries avec 2 ml d'eau brute. Après incubation, 50 ml d'eau du bioessai sont filtrés et conservés comme pour le T0. L'analyse du carbone est réalisée avec un TOC analyser (Aurora 1030 TOC Analyser, O-I Analytical) avec une précision de ± 0.01 ppm.

2.3.4 La spectroscopie d'absorption UV-visible

L'une des principales caractéristiques que le spectre d'absorption peut permettre de déterminer est l'aromaticité de la matière organique contenue dans l'échantillon. Deux paramètres sont généralement utilisés pour caractériser l'aromaticité d'un échantillon :

- *le SUVA*

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

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

- *le pourcentage d'aromaticité*

Il a été calculé à partir de l'absorbance à 280 nm

$$aromaticité(\%) = 0{,}05 \times \frac{Abs_{280}}{[COD]} + 6{,}74$$

où Abs_{280} est l'absorbance à 280 nm et [COD] est la concentration en COD en $mol.L^{-1}$.

Le rapport de pentes spectrales S_R (pente 275–295 nm / pente 350–400 nm) calculé à partir des spectres d'absorbance UV-Visible permet d'estimer la variation du poids moléculaire de la MOD. Quand S_R augmente le poids moléculaire diminue.

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé (Jasco V-560) est équipé d'un tube à décharge au deutérium (190 à 350 nm) et d'une lampe à incandescence à filament de tungstène (330 à 900 nm), d'un double monochromateur (réseau plan) pour la sélection des longueurs d'onde et d'un photomultiplicateur (qui permet de transformer l'intensité lumineuse reçue en un signal électrique) comme détecteur. Bien que l'appareil fonctionne en mode double faisceau, il est utilisé en mode simple faisceau : le signal de référence (cuve + solvant) n'est pas acquis simultanément avec l'échantillon mais avant l'échantillon et soustrait manuellement afin d'utiliser exactement la même cuve dans les deux acquisitions.

2.3.5 La spectrofluorimétrie

Les propriétés de fluorescence de la MOD permettent d'obtenir des informations sur la structure et les propriétés générales des macromolécules. La fluorescence est une technique très sensible qui permet de caractériser la MOD à partir d'un échantillon aqueux de faible volume sans nécessité de concentration ou d'extraction. Pour caractériser la MOD, la fluorescence tridimensionnelle (3D) est généralement utilisée. Cette technique consiste à accumuler les spectres d'émission acquis pour plusieurs longueurs d'onde d'excitation. Les données quantitatives et qualitatives à prendre en compte sont l'intensité et la position des maxima de fluorescence qui varient en fonction de la nature et de l'origine des échantillons et dépendent des espèces moléculaires fluorescentes qu'ils contiennent.

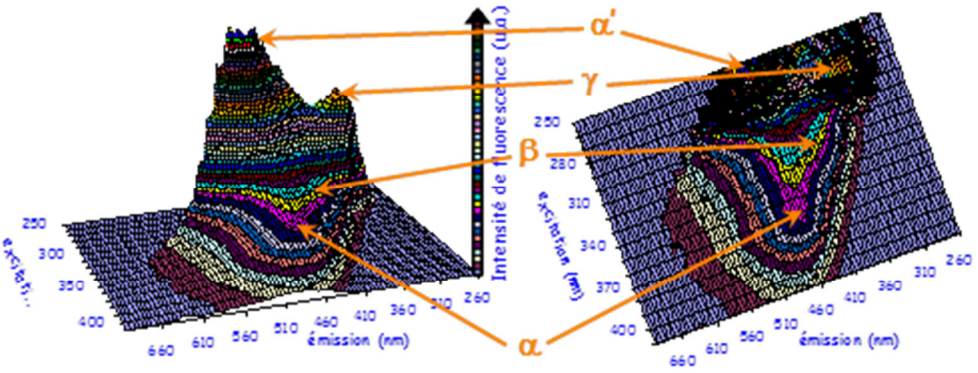


Figure 4 : Exemple de spectre de fluorescence 3D et sa projection dans le plan

Le spectre 3D obtenu est interprété par la présence de pics et de rapports d'intensité caractéristiques. Les principales bandes généralement observées pour les eaux naturelles sont mentionnées sur un spectre 3D et sa projection dans le plan sur la Figure 4 et dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Fluorophores majeurs dans les eaux naturelles.

Pics	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Type de composés
α	330 - 350	420 - 480	Substances type humiques
α'	250 - 260	380 - 480	Substances type humiques + matériel plus récent
β	310 - 320	380 - 420	Matériel récent, composante biologique
γ	270 - 280	300 - 320	Tyrosine, tryptophane ou protéines + activité bactérienne

Les indices de fluorescence HIX et BIX sont également déterminés afin d'estimer les sources et le degré de maturation de la MOD fluorescente.

La détermination de l'indice d'humification HIX est basée sur le fait que l'avancement des processus d'humification conduit à une augmentation du rapport C/H, i .e. à une augmentation de l'aromaticité de la MOD. Cette augmentation entraîne un déplacement du spectre de fluorescence vers les plus grandes longueurs d'onde d'émission. L'indice HIX est calculé en réalisant le rapport des deux aires définies respectivement par l'intervalle **L**: 300-345 nm et **H:** 435-480 nm pour une longueur d'onde d'excitation de 250 nm. L'indice d'humification HIX est alors donné par le rapport **H/L**.

Lorsque le degré d'aromaticité de la matière organique augmente, l'indice HIX augmente. En d'autres termes, de fortes valeurs de HIX indiquent la présence d'un matériel organique humifié. Les valeurs de HIX diminuent lorsque la fluorescence de la MOD est déplacée vers les courtes longueurs d'onde, i.e. pour des composés présentant un degré d'aromaticité moins important et des masses moléculaires plus faibles.

L'indice BIX est calculé à partir du spectre d'émission à 310 nm en divisant l'intensité de fluorescence émise à 380 nm, qui correspond au maximum d'intensité de fluorescence de la bande β quand elle est isolée, par celle émise à 430 nm, qui correspond au maximum de la bande α. Une augmentation de l'indice BIX est liée à une présence plus marquée du fluorophore β dans les échantillons d'eaux naturelles. Puisque le fluorophore β est lié à l'activité biologique autochtone, l'indice BIX permet de juger de la production de matière organique dissoute due à cette activité. Les fortes valeurs de cet indice traduisent une origine autochtone prépondérante de la MOD et la présence de matière organique fraîchement produite dans le milieu.

Les spectres de fluorescence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluorolog SPEX Jobin-Yvon FL3-22, équipé de doubles monochromateurs à l'excitation et à l'émission. Les échantillons sont placés dans des cuves en quartz de 1cm de trajet optique, thermostatées à 20°C. Les spectres de fluorescence 3D sont générés par l'enregistrement successif de 17 spectres d'émission (260-700nm) à des longueurs d'ondes d'excitation prises tous les 10nm entre 250 et 410 nm. Les spectres 3D des échantillons sont obtenus par soustraction du spectre 3D d'un blanc d'eau ultrapure (Millipore, Milli-Q).

Un algorithme trilinéaire de décomposition nommé PARAFAC (Parallel Factor Analysis) a été utilisé sous le logiciel Matlab (DOMFluor toolbox). PARAFAC est une procédure multidimensionnelle qui permet de traiter un jeu de donnée à 3 dimensions dans sa globalité. C'est une méthode d'analyse de données consistant à construire un modèle linéaire, en estimant les spectres d'excitation et d'émission de F fluorophores et le coefficient appliqué à chacune de ces matrices, afin de pouvoir recomposer le cube de données.
On analyse ainsi un ensemble d'échantillons dans lequel chaque matrice d'excitation et d'émission est un mélange de F composants fluorescents différents.
On considère :

- $x_{i,j,k}$ comme l'intensité de fluorescence d'un échantillon i donné, mesuré au couple de longueurs d'onde d'excitation-émission (j, k),
- $a_{i,f}$ comme facteur de fluorescence (produit de la concentration et du rendement quantique) du fluorophore f (f variant de 1 à F) dans l'échantillon i (variant de 1 à I)
- $b_{i,f}$ comme valeur du spectre d'absorption du fluorophore f à la longueur d'onde j
- $c_{i,f}$ comme valeur du spectre d'émission du fluorophore f à la longueur d'onde k
- $\varepsilon_{i,j,k}$ comme résidus (bruit et autres variations non expliquées par le modèle)

La loi de Beer–Lambert donne :

$$\forall i,j,k \qquad x_{i,j,k} = \Sigma^{F}_{f=1}\, a_{i,f}\, b_{i,f}\, c_{i,f} + \varepsilon_{i,j,k}$$

Ainsi à partir d'un jeu d'échantillons comprenant autant de matrices d'excitation et d'émission de fluorescence, les trois inconnues a, b et c sont estimées par PARAFAC en fonction du nombre de fluorophores F fixé et validé pour le modèle le plus approprié, c'est à dire celui présentant des résidus minimum tout en conservant un maximum d'information sans que celle-ci soit répétée. Le modèle a été contraint à la non-négativité des valeurs et le mode « split half analysis » a été utilisé pour valider les composants identifiés.

Il convient d'avoir un nombre élevé d'échantillons pour que l'analyse soit plus précise et le modèle plus fiable.

2.3.6 La RMN du 13C

Les échantillons des campagnes "étiage" d'août-septembre 2012 et de « crue » de février 2013 ont été analysés par RMN du ^{13}C à l'état solide pour caractériser la nature des fonctions chimiques présentes dans la MO. Entre 3 et 10 L ont été filtrés sur des filtres GFF qui ont été grattés pour récupérer la MO.

Les spectres ont été enregistrés à 125 MHz sur un spectromètre Bruker AV 500 en utilisant une séquence de polarisation croisée (temps de contact 1 ms) et rotation à l'angle magique à 14 kHz dans un rotor de diamètre 4 mm. Le délai entre deux séquences est de 1s. Les déplacements chimiques sont exprimés par rapport au tetraméthylsilane. Entre 16000 et 250000 scans ont été accumulés pour chaque spectre, soit une durée d'acquisition de 5 à 70 h.

Les échantillons analysés sont :

- Ruisseau forestier Compiègne (RF) pour les campagnes 2012 et 2013
- Sénuc situé sur l'Aisne (As1) pour les campagnes 2012 et 2013
- Termes situé sur l'Aire (Ai) pour les campagnes 2012 et 2013
- Moret/Loing (Lo) pour les campagnes 2012 et 2013
- Conflans sainte Honorine (S6) pour la campagne 2012 et 2013
- Cramoisy sur le Thérain (Th) pour la campagne 2012

3 Résultats et discussion

3.1 Les campagnes snapshot

3.1.1 Les concentrations en carbone organique dissous (COD)

Pour la campagne snapshot de novembre 2011 (Figure 5) effectuée en basses eaux, nous pouvons constater que les valeurs de COD sont légèrement plus importantes dans les zones amont de l'Oise et de l'Aisne comparées au bassin de la Marne. La Seine à l'amont de Paris n'a pas été échantillonnée durant cette première campagne snapshot et n'a pas par conséquent pu être comparée à la Marne ou à l'Oise. La Marne présente des valeurs de COD faibles, inférieures à 2 $mgC.L^{-1}$ en légère augmentation à Saint Maurice (M9) avec 2,1 $mgC.L^{-1}$. Pour l'Oise, les valeurs sont plus élevées puisque les valeurs de COD sont de l'ordre de 2,7 $mgC.L^{-1}$ à Ribecourt (Oise amont O4) et Vic/Aisne (As2) et de 2,5 $mgC.L^{-1}$ à Beaumont/Oise (O5) près de la confluence avec la Seine. Un échantillon a également été prélevé sur la partie amont, très forestière, de l'Oise (O1) et présente une valeur de COD de 4 $mgC.L^{-1}$.

Dans la Seine, les concentrations en COD sont élevées, particulièrement à l'aval de la STEP Seine-Aval, avec une augmentation de 40% de la concentration en COD (de 2,6 à 3,6 $mgC.L^{-1}$). Ceci est tout à fait cohérent avec le débit mesuré le jour du prélèvement (103 m^3s^{-1} à Austerlitz), le débit moyen quotidien de la STEP Seine Aval (≅ 18 m^3s^{-1}) et la concentration en COD dans les rejets traités de la STEP (10 à 15 $mgC.L^{-1}$).

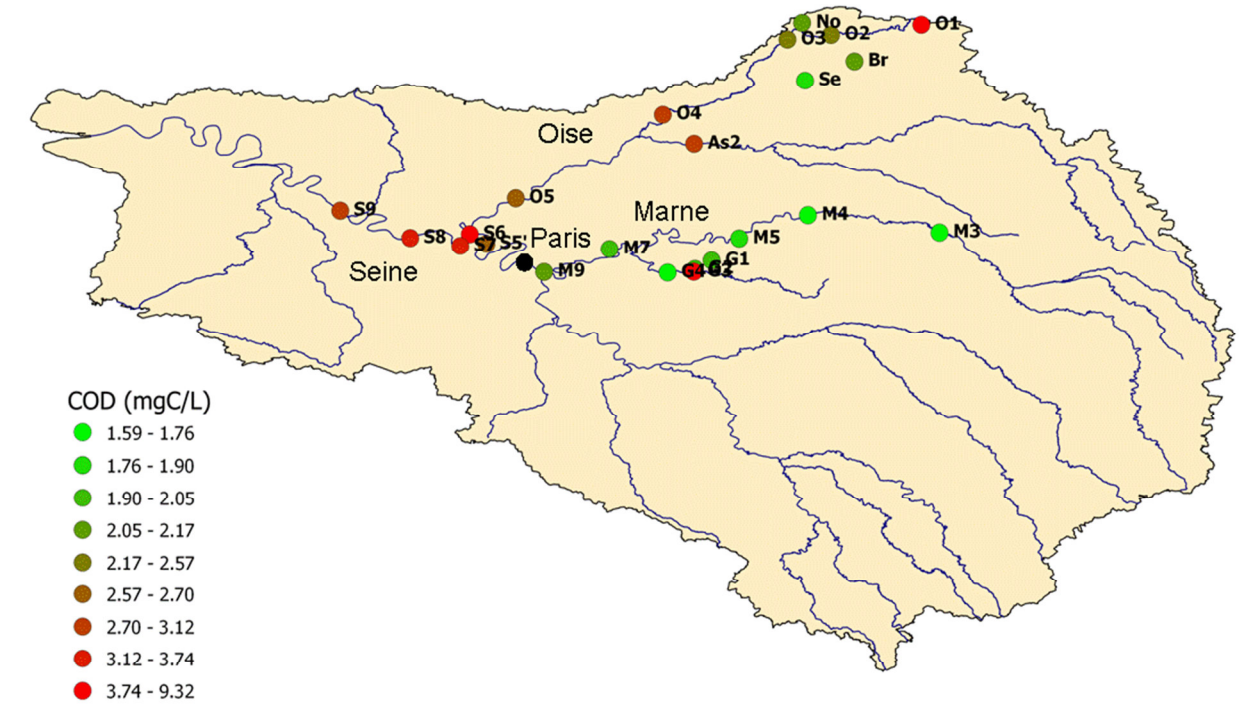


Figure 5 : Concentrations en carbone organique dissous (COD) pour les sites échantillonnés durant la campagne de novembre 2011 (basses eaux)

Pour la campagne de l'été 2012 (basses eaux), les valeurs des concentrations en COD sont globalement de l'ordre de 2 à 2,5 mgC.L^{-1} sur l'ensemble des rivières du bassin avec des valeurs très légèrement supérieures dans le cas de l'Oise (Figure 6). Dans le cas de l'axe Seine, comme en 2011, les valeurs sont nettement supérieures avec une augmentation de la concentration en COD de 2,4 à 3,2 mgC.L^{-1} à l'aval de l'agglomération en raison des rejets urbains (notamment ceux de la STEP Seine-Aval) faiblement dilués. Contrairement à la campagne de novembre 2011 les deux échantillons provenant des zones forestières, O1 et RF (cf. Tableau 1), ne présentent pas des valeurs de COD sensiblement plus élevées que celles des autres sites du bassin (respectivement 1,9 et 2,9 mgC.L^{-1}). Nous pouvons rappeler que même si ces deux campagnes ont été effectuées dans des conditions de débits similaires (environ 100 m^3.s^{-1} à Austerlitz), le débit issu des grands lacs de Seine représente environ 50% en août/septembre 2012 contre seulement 20% en novembre 2011 (soutien étiage tardif).

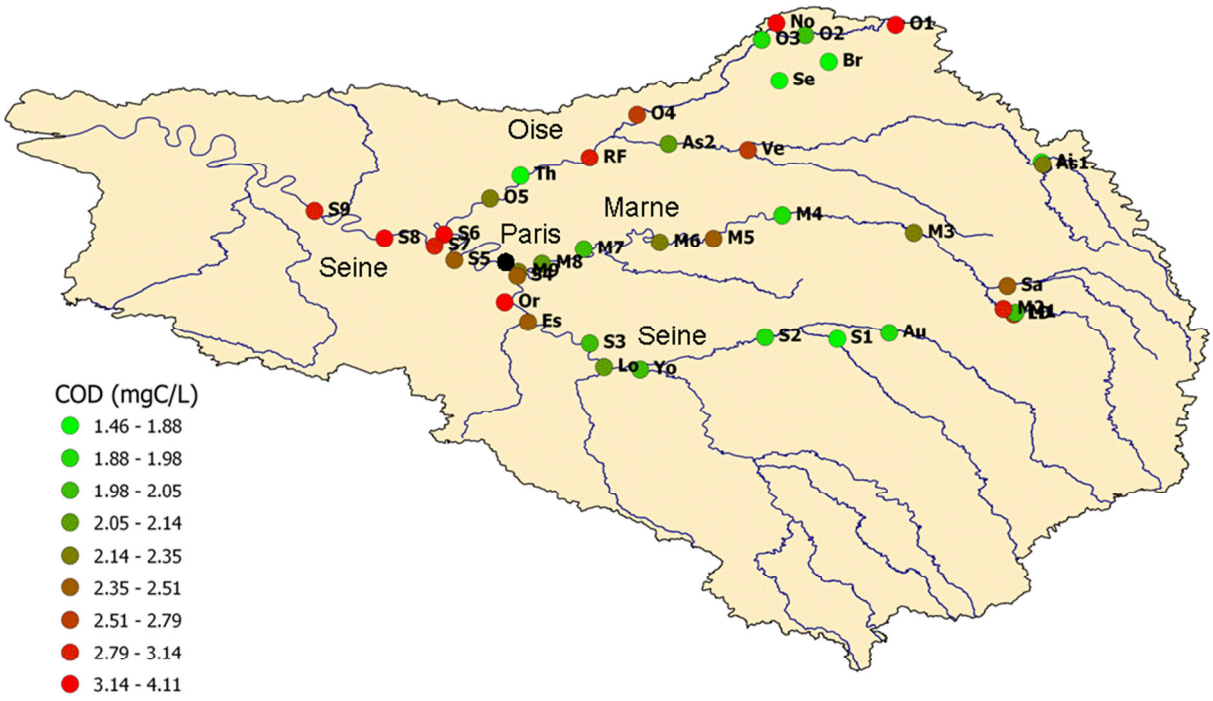


Figure 6 : Concentrations en carbone organique dissous (COD) pour les sites échantillonnés durant la campagne d'août/septembre 2012 (basses eaux)

En 2013, pendant la crue les valeurs sont faibles sur les zones amont de la marne (1 à 1,5 mgC.L^{-1}) puis augmentent progressivement (2 mgC.L^{-1}). On observe un comportement proche sur la Seine, avec un accroissement de 1,5 mgC.L^{-1} à l'amont à 2,5 mgC.L^{-1} à l'aval, sans effet significatif cette fois des rejets urbains Parisiens en raison de leur forte dilution. Sur le bassin de la Seine, de très grandes différences existent d'un affluent à l'autre avec l'Aube et l'Yonne qui présentent des valeurs faibles au contraire du Loing, de l'Essonne et de l'Orge qui présentent des valeurs élevées, au-delà de 4 mgC.L^{-1}.

Sur le bassin de l'Oise, les valeurs sont globalement plus élevées (3 $mgC.L^{-1}$) notamment pour l'Aisne et les zones forestières de l'amont du bassin et la forêt de Compiègne.

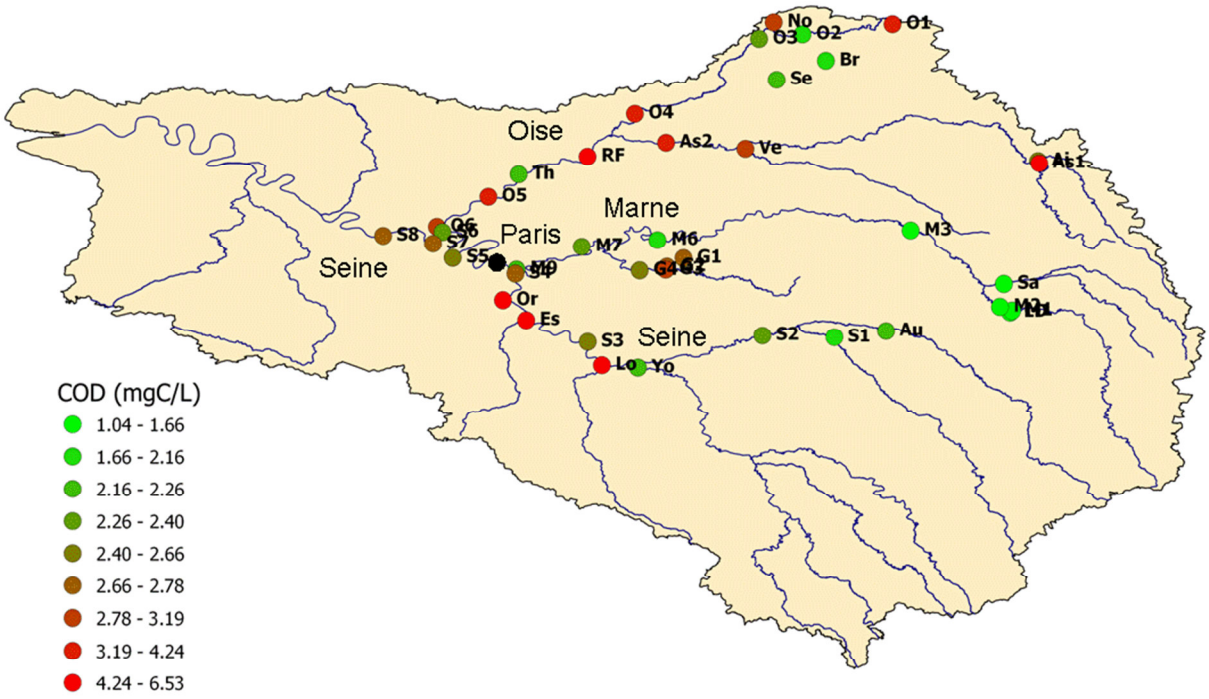


Figure 7 : Concentrations en carbone organique dissous (COD) pour les sites échantillonnés durant la campagne de février 2013 (hautes eaux)

Outre une importante variabilité spatiale des valeurs de COD, les trois campagnes ont également permis de mettre en évidence la variabilité temporelle :

- sur le bassin de la Marne, nous observons des valeurs nettement plus élevées en 2012 (basses eaux) surtout à l'amont (la Saulx, dans la restitution du lac du Der). Cela pourrait être dû à la production autochtone de matière organique.
- sur le bassin de l'Oise, à l'aval et pour certains affluents (Aisne, Aire), les valeurs de COD les plus élevées sont observées en période de crue (2013). Au contraire, à l'amont (zone forestière), les valeurs les plus élevées sont observées à l'étiage.
- sur le bassin de la Seine, il existe peu de variabilité temporelle à l'amont de Paris. A l'aval de Paris les valeurs sont plus élevées à l'étiage (2011 et 2012) en raison de la faible dilution des rejets urbains. Certains affluents présentent des valeurs très élevées en crue (2013) (Loing, Essonne, Orge)

3.1.2 Le fractionnement de la matière organique dissoute

La matière organique dissoute contenue dans certains échantillons jugés prioritaires a été fractionnée selon des critères de polarité.

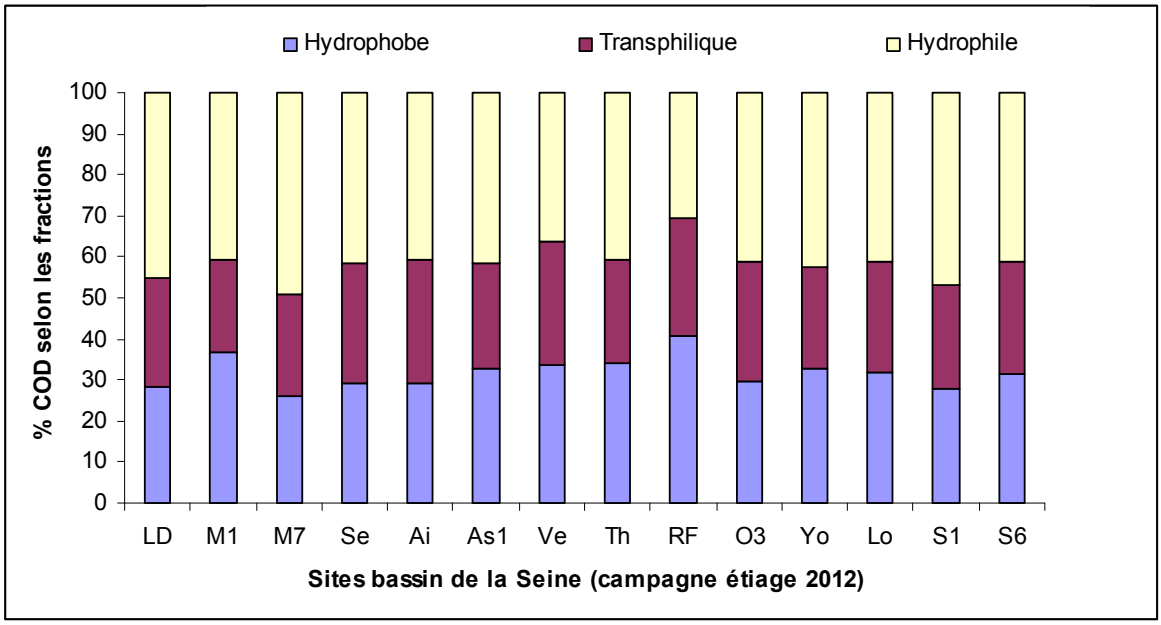


Figure 8 : Répartition du carbone organique dissous (%) selon les fractions hydrophobe, transphilique et hydrophile pour les sites prioritaires échantillonnés durant la campagne d'août/septembre 2012 (basses eaux)

La répartition du COD entre les différentes fractions est illustrée à la Figure 8 pour la campagne d'août/septembre 2012. Globalement la répartition du COD entre les trois fractions varie peu d'une station à l'autre avec des fractions hydrophobe (HPO), transphilique (TPI) et hydrophile (HPI) qui représentent en moyenne respectivement 31%, 27% et 42%. Nous pouvons noter une proportion de MO hydrophile légèrement plus importante dans les bassins de la Marne et de la Seine comparée aux bassins de l'Oise. Cette faible hydrophobicité est tout à fait en cohérence avec les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Zeinab Matar (Matar Z., 2012). Cela confirme donc la faible proportion de MOD humifiée à cette période et une prépondérance de matière organique fraîche peu mature sans doute due à une production autochtone.

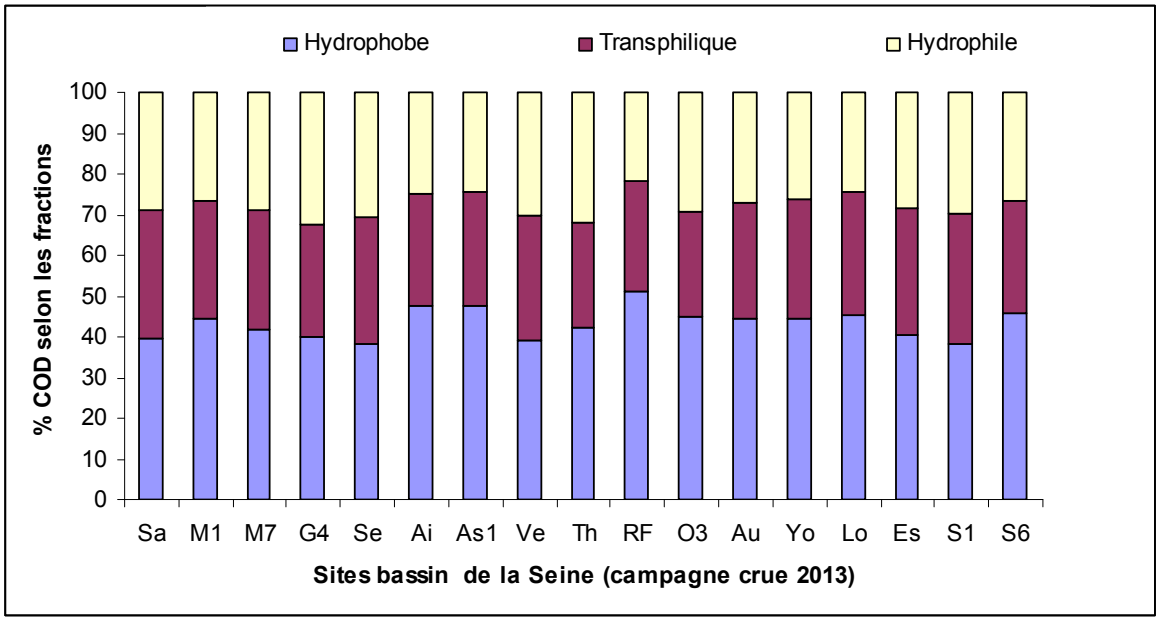


Figure 9 : Répartition du carbone organique dissous (%) selon les fractions hydrophobe, transphilique et hydrophile pour les sites prioritaires échantillonnés durant la campagne de février 2013(crue)

La répartition du COD entre les différentes fractions est illustrée à la Figure 9 pour la campagne de février 2013. Comme en 2012, la répartition du COD entre les trois fractions varie assez peu d'une station à l'autre. Les fractions hydrophobe (HPO), transphilique (TPI) et hydrophile (HPI) représentent en moyenne respectivement 43%, 29% et 28%. Comme attendu, une forte augmentation (+40%) de la fraction hydrophobe est observée ainsi qu'une forte diminution de la fraction hydrophile (-33%). Cela est sans doute dû à un apport de MOD terrigène plus important en raison du lessivage des sols.

3.1.3 Le carbone organique dissous biodégradable (CODB)

La fraction biodégradable est faible en hautes eaux de l'ordre de 2% à 3 %, alors qu'elle est bien plus élevée en période de basses eaux, environ 23 % en novembre 2011 et 28% en août 2012 (Figure 10). Cette proportion atteint 35 % dans la Marne en août 2012, rivière la plus eutrophe des 3 affluents principaux. La fraction biodégradable est logiquement associée à la matière organique récente, celle du phytoplancton en l'occurrence. De manière surprenante, la proportion de carbone biodégradable atteint en février, lors de la crue, 8.4 % dans l'Oise contre 2.2 % dans la Marne, 2.2 et 2.8 % dans la Seine et Basse Seine respectivement. La concentration en carbone organique dissous atteint en même temps 3.5 mgC/L en moyenne sur l'Oise, ce qui montre qu'une crue d'hiver est une source de carbone dissous, en provenance du lessivage des berges par exemple, qui présente encore une part de dégradabilité.

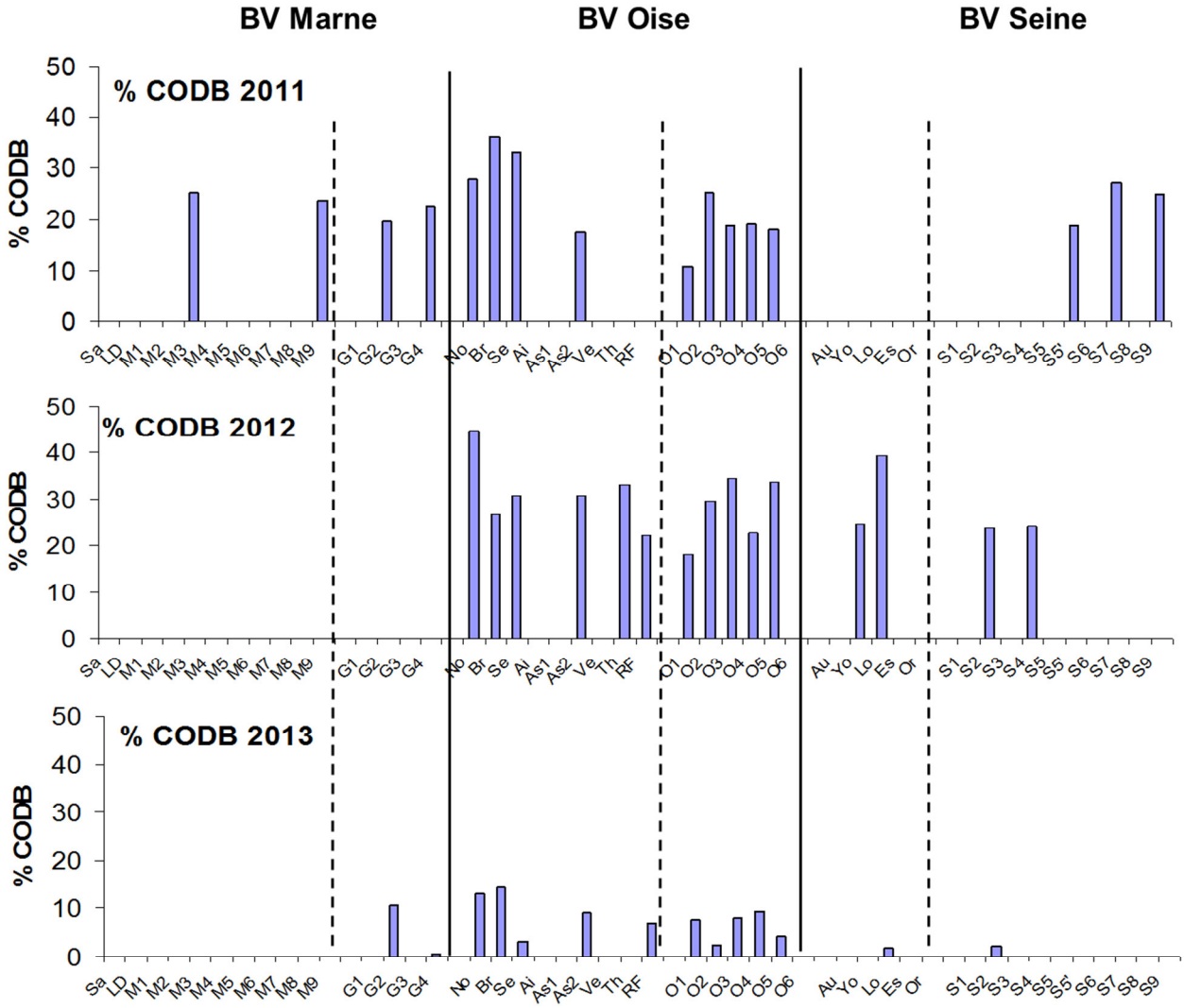


Figure 10 : Pourcentage de carbone organique dissous biodégradable (CODB) pour l'Oise, la Marne et la Seine lors des campagnes de basses eaux en novembre 2011 et août 2012 et de hautes eaux en février 2013.

3.1.4 La spectrofluorescence 3D

L'ensemble des échantillons des campagnes snapshot de novembre 2011, août/septembre 2012 et février 2013 ont été analysés par fluorescence 3D.
Les concentrations en carbone organique fluorescent en août/septembre 2012 et février 2013 sont plus faibles qu'en novembre 2011. Les échantillons de Seine sont caractérisés par une plus forte proportion de composés de type protéique, notamment pour les échantillons en aval de Paris, traduisant une plus forte activité biologique dans ces eaux.

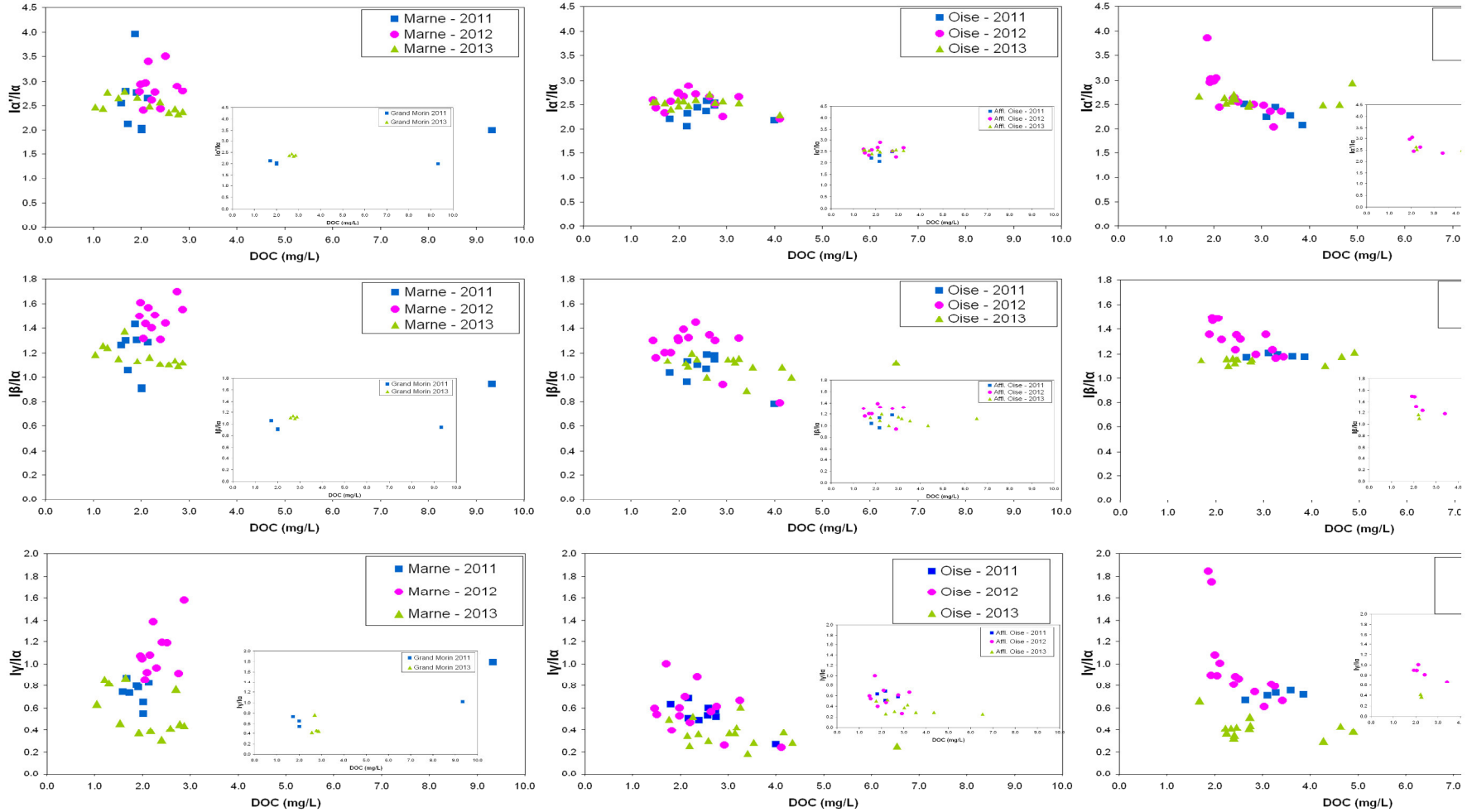


Figure 11 : ***Distribution des rapports d'intensités de fluorescence (Iα'/Iα, Iβ/Iα et Iγ/Iα) en fonction des teneurs en COD pour les bassins de la Marne à gauche, de l'Oise au milieu et de la Seine à droite. En petit : distributions pour les affluents uniquement.***

D'un point de vue qualitatif, l'examen des rapports d'intensités des principales bandes de fluorescence caractéristiques d'un matériel récent et d'origine plutôt autochtone (α', β et γ) sur la bande α spécifique du matériel le plus humifié, donc plus ancien, est intéressant car il permet d'estimer les contributions relatives des différentes composantes de la MOD et le type de matériel en présence. La Figure 11 présente les distributions de ces rapports d'intensités des principales bandes de fluorescence en fonction de la teneur en COD.

On observe des variations très nettes de la qualité de la MOD entre les 3 périodes de prélèvement pour les bassins de la Marne et de la Seine alors que les résultats sont moins discriminants pour le bassin de l'Oise.

Les valeurs de ces rapports sont majoritairement plus élevées pour les échantillons de la campagne snapshot de 2012. Ceci tend à montrer la présence d'un matériel organique fluorescent plus récent et une plus forte contribution biologique en septembre 2012.

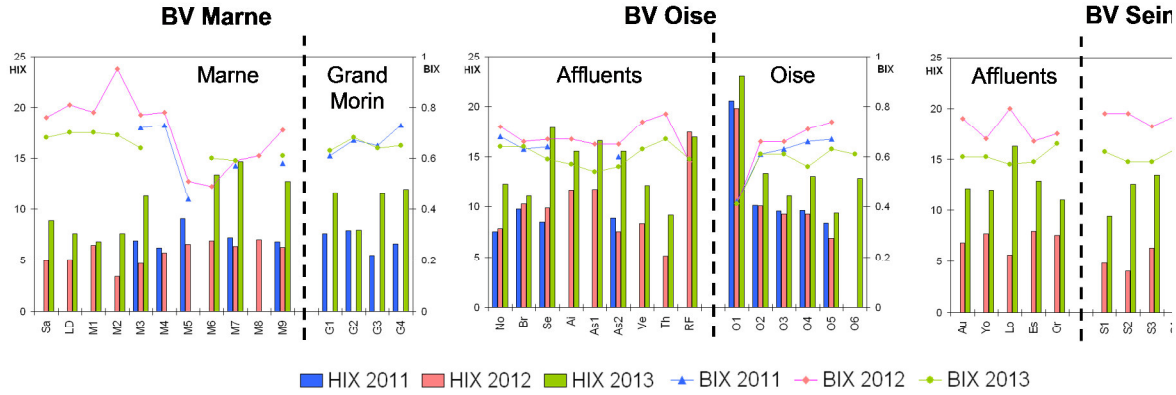


Figure 12 : Variation des indices HIX (histogrammes) et BIX (courbes). Comparaison des campagnes de 2011, 2012 et 2013 et des 3 bassins versants.

Les indices de fluorescence HIX et BIX montrent également des variations spatiales de la qualité de la MOD (Figure 12). Les plus fortes valeurs de l'indice HIX, traduisant le matériel organique le plus mature et aromatique, sont observées dans le bassin de l'Oise et de façon logique les maximales en zones forestières (O1 et RF). L'ensemble des échantillons est globalement caractérisé par une activité biologique en moyenne relativement élevée (BIX>0.6), les plus fortes valeurs étant observées en Seine en 2011 et 2012 et dans le bassin de la Marne en 2012.

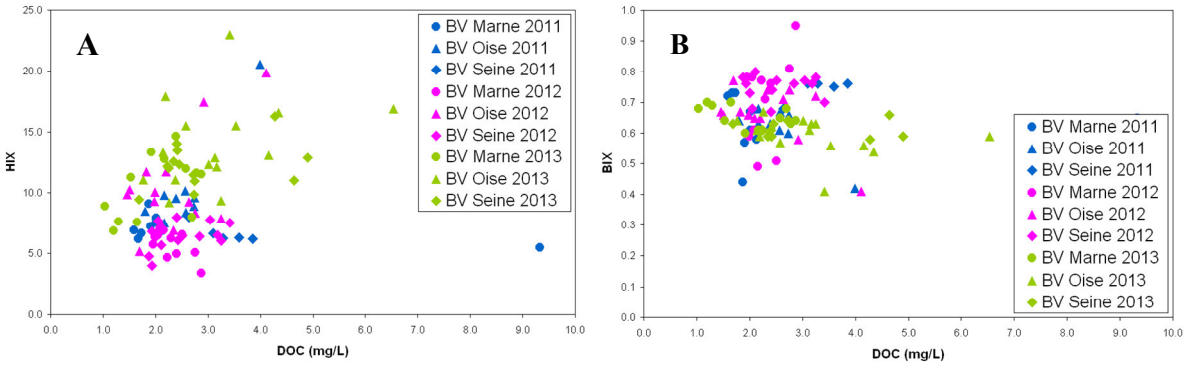


Figure 13 : Variation des indices de fluorescence HIX (A) et BIX (B) en fonction des teneurs en COD.

La période de crue (2013) est caractérisée par de fortes valeurs de HIX (Figures 13A et 14) alors que les plus faibles valeurs sont observées en période d'étiage (2012) et majoritairement associées à de fortes valeurs de BIX, traduisant une forte activité biologique pour ces échantillons (Figures 13B et 14)

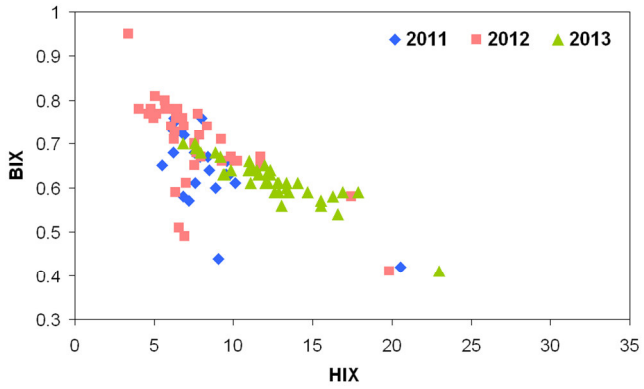


Figure 14 : Variation de l'indice BIX en fonction de l'indice HIX.

Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence de l'ensemble des 102 échantillons des trois campagnes snapshot ont été traitées par PARAFAC. Un modèle à 7 composants (Figure 15) a ainsi pu être déterminé, expliquant 99,8 % de la variabilité du jeu de données.

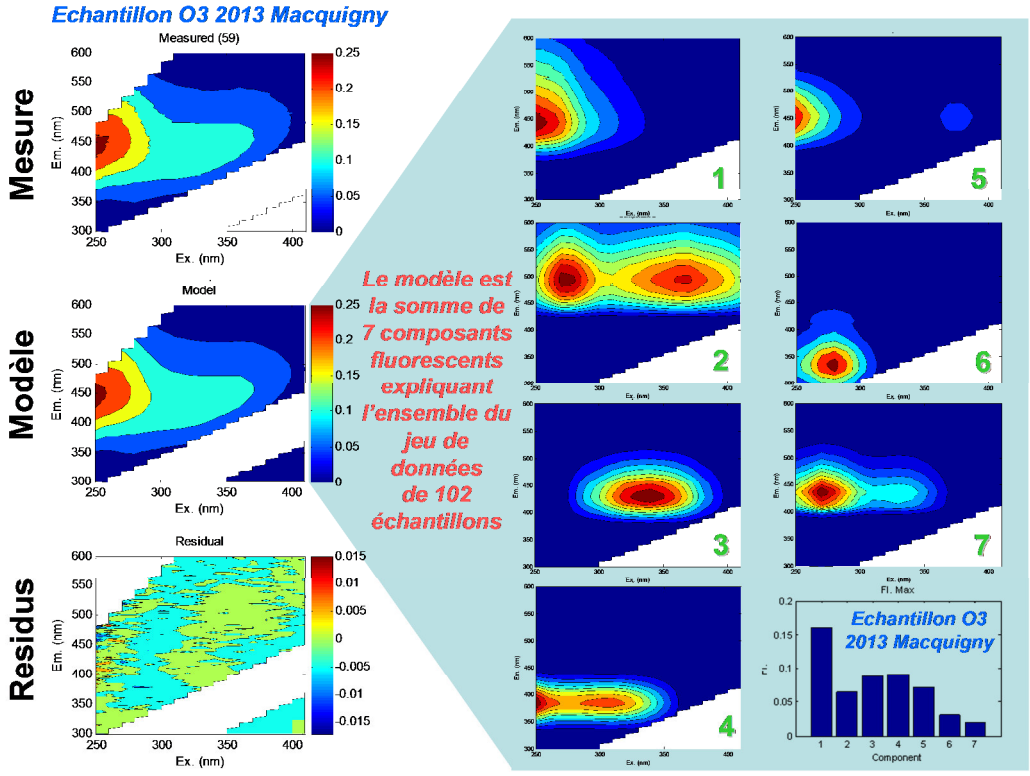


Figure 15 : Modèle à 7 composants déterminé par PARAFAC Echantillon O3 Macquigny de 2013 pris comme exemple.

Le composant 4 est similaire au fluorophore β et le composant 6 correspond au matériel de type protéique (fluorophore γ). Les composants 1, 2 et 3, quant à eux, s'apparentent à du matériel de type humique (fluorophores α' et α).

La Figure 16 présente les variations de ces 7 composants pour l'ensemble des échantillons. Comme mentionné précédemment les intensités des composants sont plus fortes en 2011 traduisant des concentrations en matériel fluorescent plus élevées. Pour 2011 et 2012 nous observons des distributions de ces 7 composants très différentes d'un bassin versant à l'autre mettant en évidence des caractéristiques de matériel organique différentes et spécifiques pour chaque bassin. Au contraire, pour la campagne de crue de 2013, la distribution des 7 composants est beaucoup plus homogène avec le composant 1 dominant pour l'ensemble des échantillons et des caractéristiques plus humiques traduisant la présence d'un matériel organique majoritaire certainement d'origine terrigène.

L'analyse statistique des données a montré une variation temporelle de la distribution des 7 composants représentatifs de la MOD (Figure 17) avec un composant 7 bien plus représenté en 2011. D'autre part, les boîtes à moustaches de la figure 18 mettent à nouveau en évidence une variation des caractéristiques de la MOD en fonction des sites de prélèvement et une différenciation des sous-bassins étudiés.

Ces variations spatio-temporelles sont illustrées par la figure 19. Les distributions des 7 composants dont dominées par le composant 1 pour l'année 2013 mais également pour le bassin de l'Oise quel que soit la campagne de prélèvement. Bien que la dispersion pour le composant 7 soit très importante pour les échantillons de la Marne, ce composant semble caractériser ce sous-bassin, en tout cas pour les échantillons M5 à M9 (figure 16). Les échantillons de la Seine (2011 et 2012) se singularisent avec une signature particulière prédominée par les composants 3, 4 et 5.

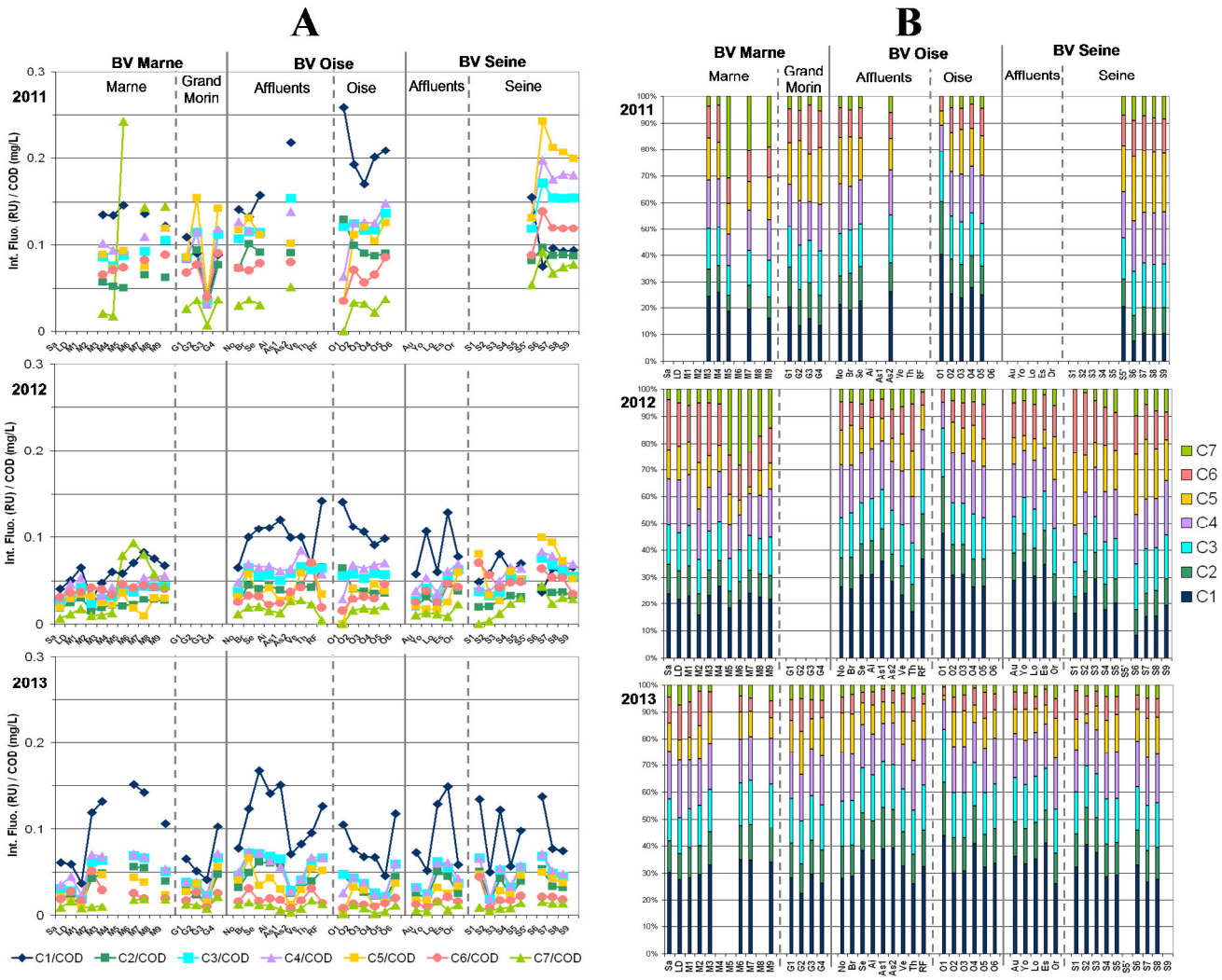


Figure 16 : Distribution des 7 composants déterminés par PARAFAC
A : intensité normalisée par rapport aux teneurs en COD - B : pourcentage.

.

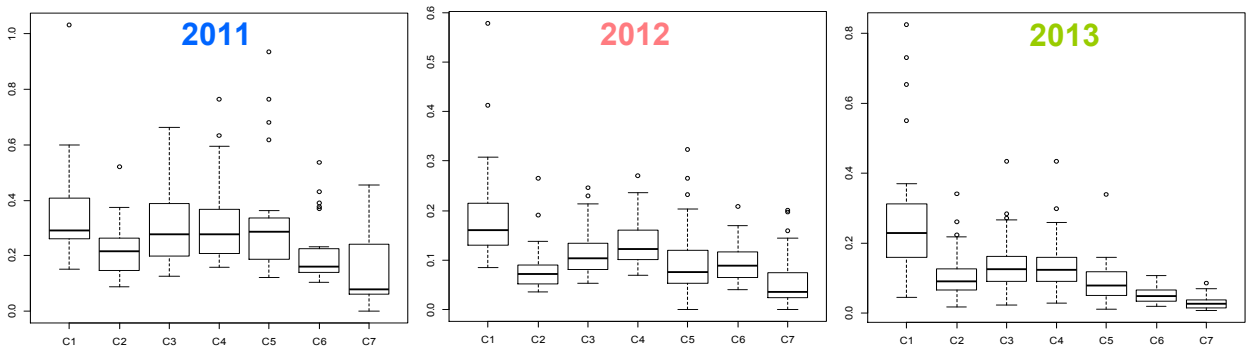


Figure 17 : Distribution des 7 composants par campagne de prélèvement.

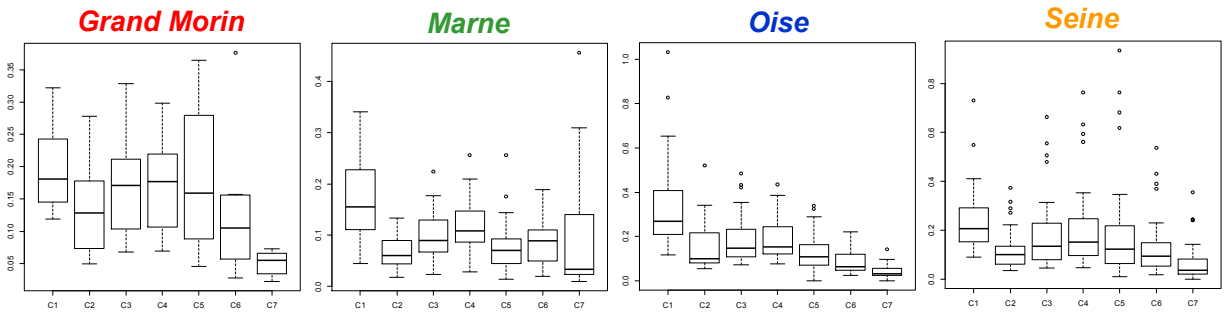


Figure 18 : Variation spatiale de la distribution des 7 composants.

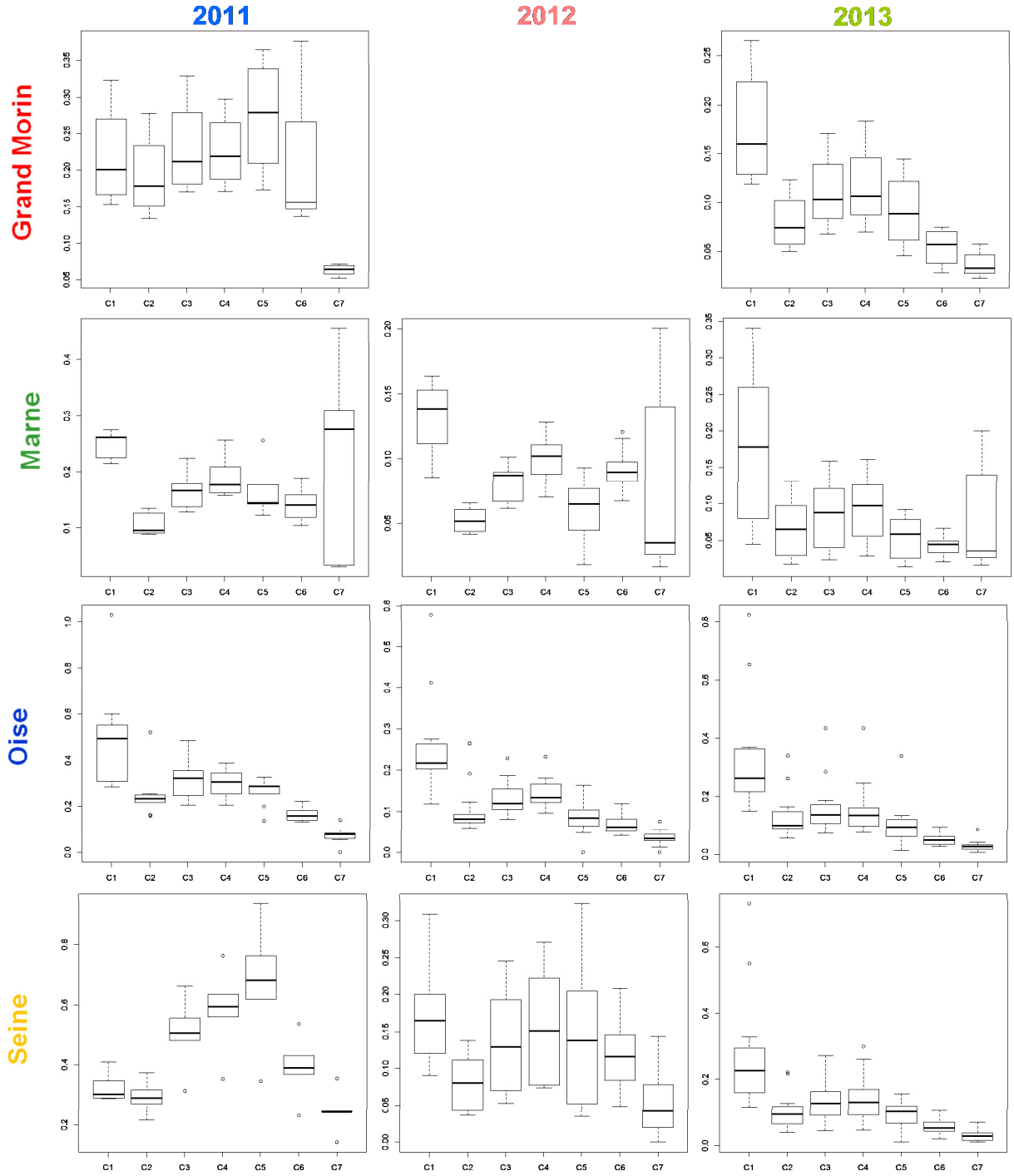


Figure 19 : Distribution des 7 composants par sous-bassin et par campagne.

3.1.5 La spectrophotométrie UV – Visible

L'indice SUVA est globalement plus élevé pour les échantillons de la campagne snapshot de novembre 2011 (Figure 20) sauf pour les échantillons de la Marne et pour S6 où les plus fortes valeurs sont obtenues en 2013.

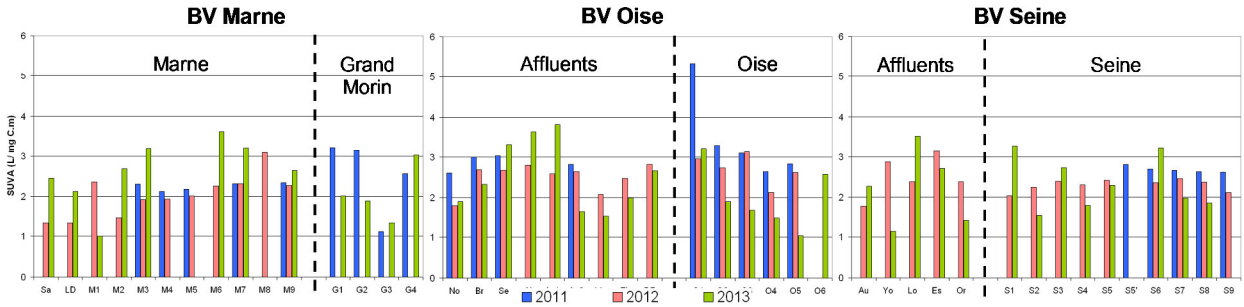


Figure 20 : Variations de l'indice SUVA (L.m-1.mg-1C)

La Figure 21 présente la variation des rapports des pentes spectrales S_R pour l'ensemble des sites et des campagnes de prélèvement. Les échantillons de la Marne (2011 et 2012) sont caractérisés par le matériel organique de plus faible poids moléculaire. Les échantillons de la Seine en 2012 sont également caractérisés par une MOD de faible poids moléculaire. Le matériel de plus haut poids moléculaire est observé pour les échantillons de Grand Morin et les échantillons des trois bassins en 2013. Il n'a pas été observé de relations entre poids moléculaire et indice d'humification ou pourcentage d'aromaticité (Figure 22).

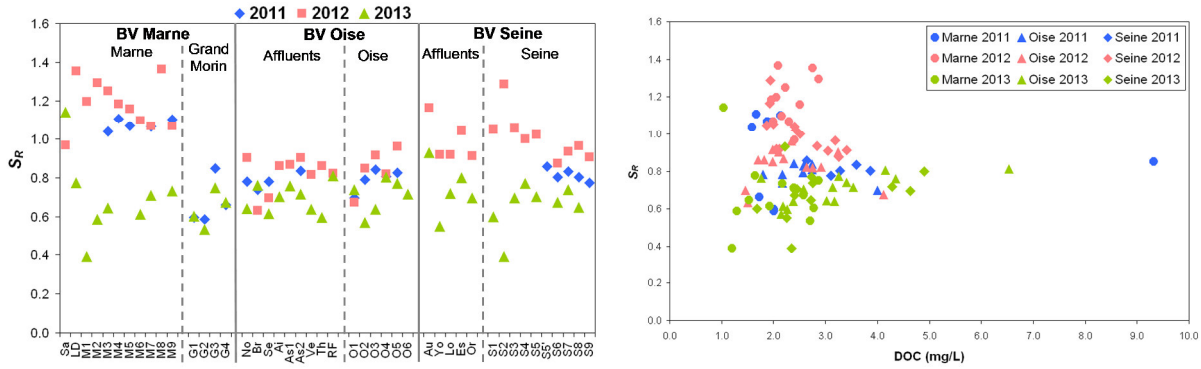


Figure 21 : Distribution du rapport de pentes spectrales SR (A) - Variation du rapport SR en fonction des teneurs en COD (B)

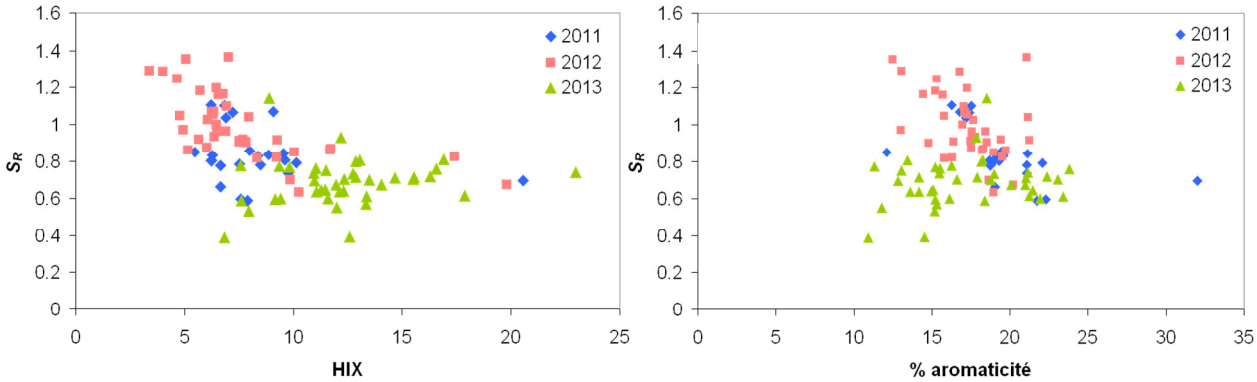


Figure 22 : Variation du rapport SR en fonction (A) de HIX et (B) du pourcentage d'aromaticité

3.1.6 Analyse en composantes principales des données spectroscopiques

Une analyse en composantes principales (ACP) a été réalisée en utilisant comme variables les 7 composants déterminés par l'analyse PARAFAC, les indices d'absorbance (S_R, % aromaticité et SUVA), les indices de fluorescence (HIX, BIX, Iα'/Iα, Iβ/Iα et Iγ/Iα) et les intensités de fluorescence (Iα', Iα, Iβ et Iγ) / COD (Figure 23).

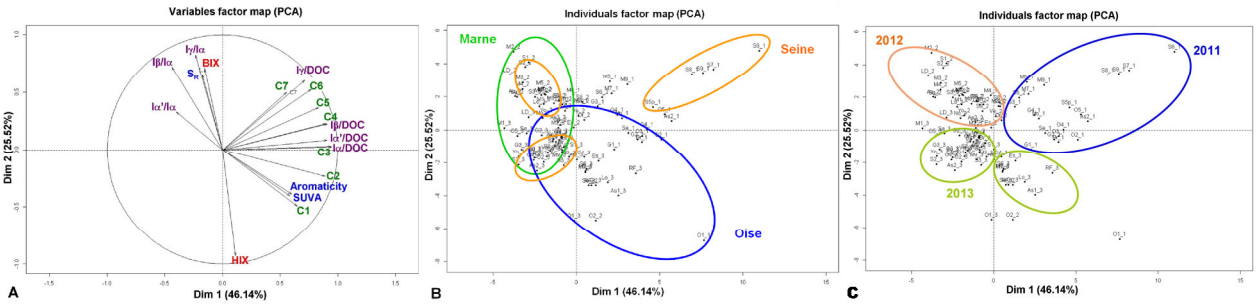


Figure 23 : Analyse des données spectroscopiques par ACP

La Figure 23-A montre que les composants 4, 5, 6 et 7 apparaissent plutôt liés à l'activité biologique. Le composant 4 est, comme déjà mentionné, similaire au fluorophore β. Les composants 1, 2 et 3, quant à eux, sont plutôt liés à l'aromaticité et au matériel de type humique.

L'analyse ACP a permis de différencier les bassins de la Seine, de l'Oise et de la Marne (Figure 23-B). Les échantillons du sous-bassin de l'Oise sont caractérisés par une MOD plus mature, aromatique alors que ceux des sous-bassins de la Seine et de la Marne présente une MOD majoritairement liée à une forte activité biologique.

L'analyse ACP a également permis de différencier les 3 campagnes de prélèvement (Figure 23-C), faisant à nouveau ressortir le caractère plus mature, aromatique de la MOD de l'ensemble des échantillons prélevés en période de crue. Les échantillons de 2011 et 2012 sont eux caractéristiques d'une forte activité biologique, les échantillons de 2012 se différenciant par de plus faibles poids moléculaires et un caractère plus récent de la MOD.

L'analyse des propriétés optiques de la MOD a permis de discriminer différentes sources de matières organiques et de mettre en évidence des variations tant qualitatives que quantitatives de cette MOD. Ces variations sont à la fois liées aux conditions hydrologiques (crue, étiage) et aux spécificités des sites géographiques (différenciation des 3 sous-bassins).

3.1.7 La RMN du 13C

Les spectres des échantillons prélevés dans le ruisseau de la forêt de Compiègne (**RF**) et dans l'Aisne à Senuc (**As1**) sont présentés à la figure 24. Les spectres sont caractérisés par plusieurs régions correspondant à différents types de carbone. Ils présentent tous un massif plus ou moins large et plus ou moins bien résolu entre 0 et 100 ppm correspondants aux carbones aliphatiques au sens large. Dans ce massif, on distingue les carbones engagés dans des chaînes hydrocarbonées (0-50 ppm) de ceux liés à des hétéroéléments (O et N principalement) entre 50 et 100 ppm. Ces derniers comprennent notamment les carbones des groupes méthoxyles (CH_3-O) de la lignine à 56 ppm et les carbones des carbohydrates (autour de 70 ppm auquel il faut ajouter le pic à 105 ppm). Le massif entre 120 et 140 ppm correspond aux carbones engagés dans des doubles liaisons C=C oléfiniques ou aromatiques. On peut parfois observer un signal vers 150 ppm caractéristique des phénols de la lignine. Le pic autour de 175 ppm est attribué aux fonctions carboxyliques (acides, esters ou amides).

Pour une campagne donnée d'échantillonnage, de nettes différences sont observées entre les spectres des eaux prélevées. Ainsi, en basses eaux, les spectres de la MOP provenant du ruisseau de la forêt de Compiègne (**RF**), du Thérain (**Th**) et du Loing (**Lo**) sont dominés par de la MO fraîche, principalement polysaccharidique. Ils présentent également un signal de lignine marqué, indicateur d'une forte contribution terrestre. Les spectres de la MOP prélevée dans la Seine à Conflans (**S6**) et sur l'Aire à Termes (**Ai**) sont caractérisés par un rapport signal/bruit beaucoup plus faible et un spectre moins bien résolu. Toutefois,

surtout pour **S6**, on observe une nette diminution du signal des C aliphatiques et des carbohydrates par rapport aux C aromatiques ce qui doit être le signe d'un MO plus humifiée. La MOP prélevée dans l'Aisne à Senuc (**As1**) présente une situation intermédiaire avec une diminution des carbohydrates mais un signal de C aliphatique encore dominant.

La comparaison entre les deux campagnes révèle également des différences entre les sites. Ainsi pour **Ai**, on ne note pas de différences entre le spectre enregistré en hautes et basses eaux alors que pour les autres sites, des variations de composition chimique sont observées. Les spectres de **RF** et de **Lo** en hautes eaux sont similaires entre eux, révélant une perte relative des carbohydrates par rapport aux basses eaux. La tendance inverse est observée pour **As1** dont la MOP de hautes eaux semble plus fraîche que celle de basses eaux. Ces tendances devront être validées ultérieurement par les spectres de RMN des autres sites et surtout par les analyses en pyrolyse couplée à la chromatographie gazeuse et à la spectrométrie de masse, ces dernières permettant une analyse au niveau moléculaire.

Une nette augmentation de COD est observée pour **RF**, **Lo** et **As1** entre les 2 campagnes. Pour les deux premiers, cet apport de MO lors de la crue correspond à de la MO moins fraîche (apport d'eaux souterraines ?) que celle présente en étiage, alors que pour **As1** c'est l'inverse (apport d'eaux de lessivage de surface ?). Pour **Ai** la quantité de COD a peu varié de même que la composition chimique de la MO.

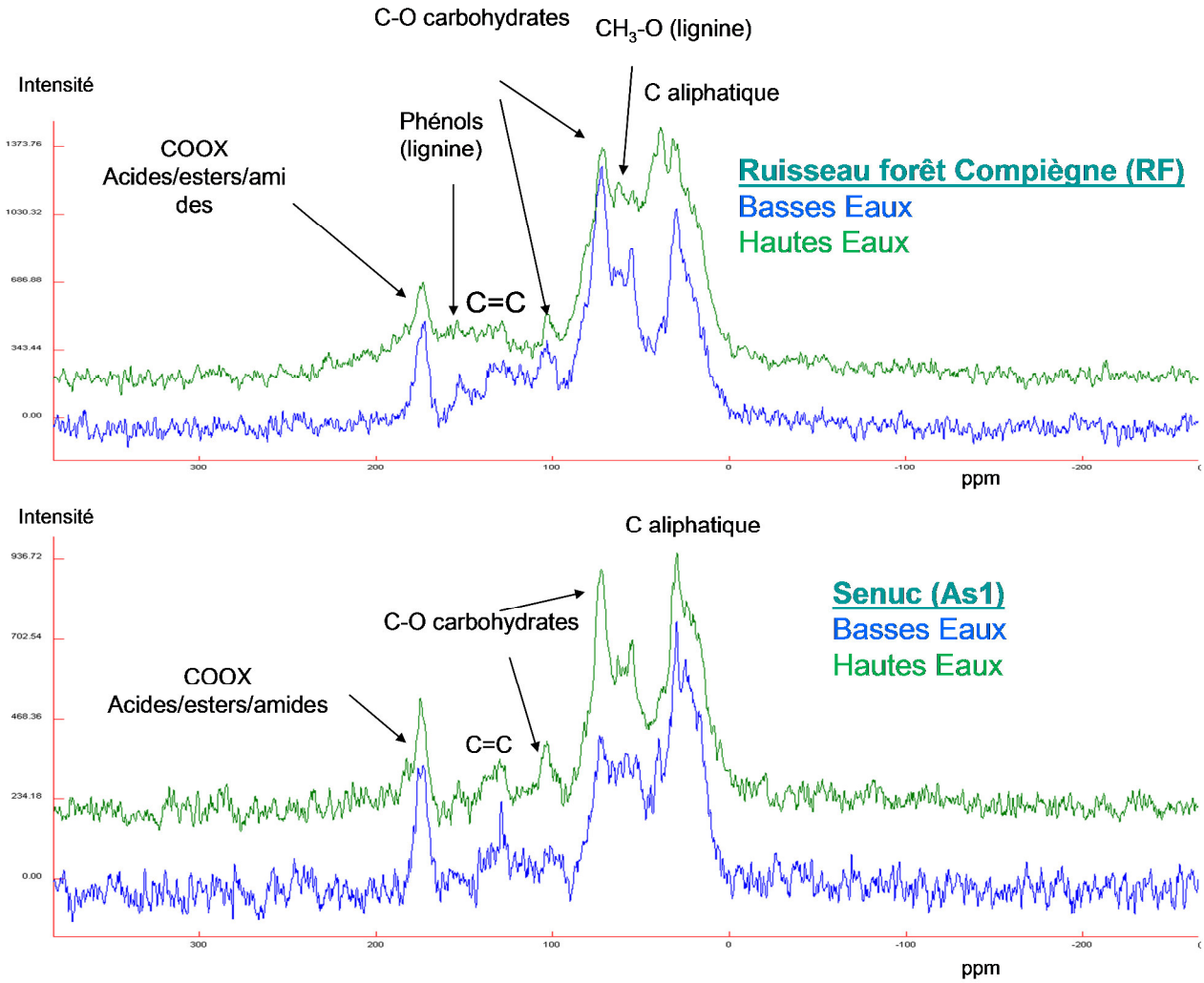


Figure 24 : Spectres RMN du ^{13}C obtenus en basses eaux et hautes eaux pour les échantillons du ruisseau de la forêt de Compiègne (RF) et de Senuc (As1)

3.2 Les profils longitudinaux sur l'axe Marne-basse Seine

Les moyennes des profils longitudinaux des formes du carbone, particulaire (COP), dissous (COD) et dissous biodégradable (CODB) montre une tendance assez similaire entre les 8 campagnes de basses eaux et celle de hautes eaux (Figure 25). Pour les concentrations en COP, les valeurs sont assez basses à l'amont de Paris dans l'axe de la Marne (0.35 mgC/L en moyenne sur les 350 km) et augmente à l'aval de l'agglomération pour atteindre environ 0.6 mgC/L à l'aval de la STEP Seine-Aval et jusqu'à 10 mgC/L dans l'estuaire (dans le cœur du bouchon vaseux). La concentration moyenne en COP est de 1,4 mg/L sur le secteur de 350 km de la Basse Seine et de son estuaire (Figure 25).

Le carbone organique dissous est plus élevé que le carbone particulaire, en moyenne de 2.4 mgC/L dans le secteur de la Marne et de 3.4 mgC/L en Basse Seine, avec une augmentation autour des rejets de la STEP Seine-Aval. Le carbone des effluents est en effet essentiellement sous forme dissoute (14 mgC/L en COD contre 1.8 mgC/L en COP). Dans le secteur de la Marne le carbone organique dissous biodégradable (CODB) représente 40 % du COD, contre 50 % en basse Seine. La biodégradabilité à l'aval de la STEP n'est pas due à la qualité des effluents dont la proportion de biodégradable est de 43 %, mais plus à la biomasse phytoplanctonique qui est en moyenne de 18 µgchla/L contre 8 µgchla/L en amont dans l'axe Marne (Figure 25).

Compte tenu du peu de différences obtenues entre les campagnes en profil longitudinal de basses eaux et de celle de hautes eaux, les valeurs obtenues en snap shots à l'échelle du bassin de la Seine, dans les bassins de la Marne, de l'Oise et de la Seine ont été regroupés pour ces secteurs, et non par saison.

Le pH de l'Oise est le plus faible avec celui de la Basse Seine, de l'ordre de 7.7 contre 8.1 pour la Seine Amont et la Marne (excepté le bassin du Grand Morin). La conductivité varie de manière inverse, entre 480 et 670 µS/cm. Le contenu en COP des MES est le plus élevé pour l'Oise (6%), puis pour la Seine amont (3%) et de l'ordre de 1% et moins pour les autres secteurs du bassin considéré (Figure 26). Une même tendance est observée pour les concentrations en COP, entre 0.1 et 1 mgC/L. Les valeurs du CODB, tout comme celles du COD sont les plus faibles dans la Marne, mais de manière surprenante, elles sont les plus élevées dans le bassin du Grand Morin, un affluent de la Marne à l'aval (Figure 26) et en Seine amont où elles atteignent 75 % et 85% du COD respectivement. Ailleurs, la proportion du CODB est d'environ 60 % (Figure 26).

Le carbone organique de la Seine est donc dominé par du carbone organique dissous, dont la biodégradabilité est assez élevée. L'Oise se distingue clairement par ses teneurs en COP des MES plus élevées que dans les autres secteurs.

Les valeurs des concentrations sont dominées par des conditions estivales, puisqu'une seule campagne hivernale de hautes eaux a été réalisée.

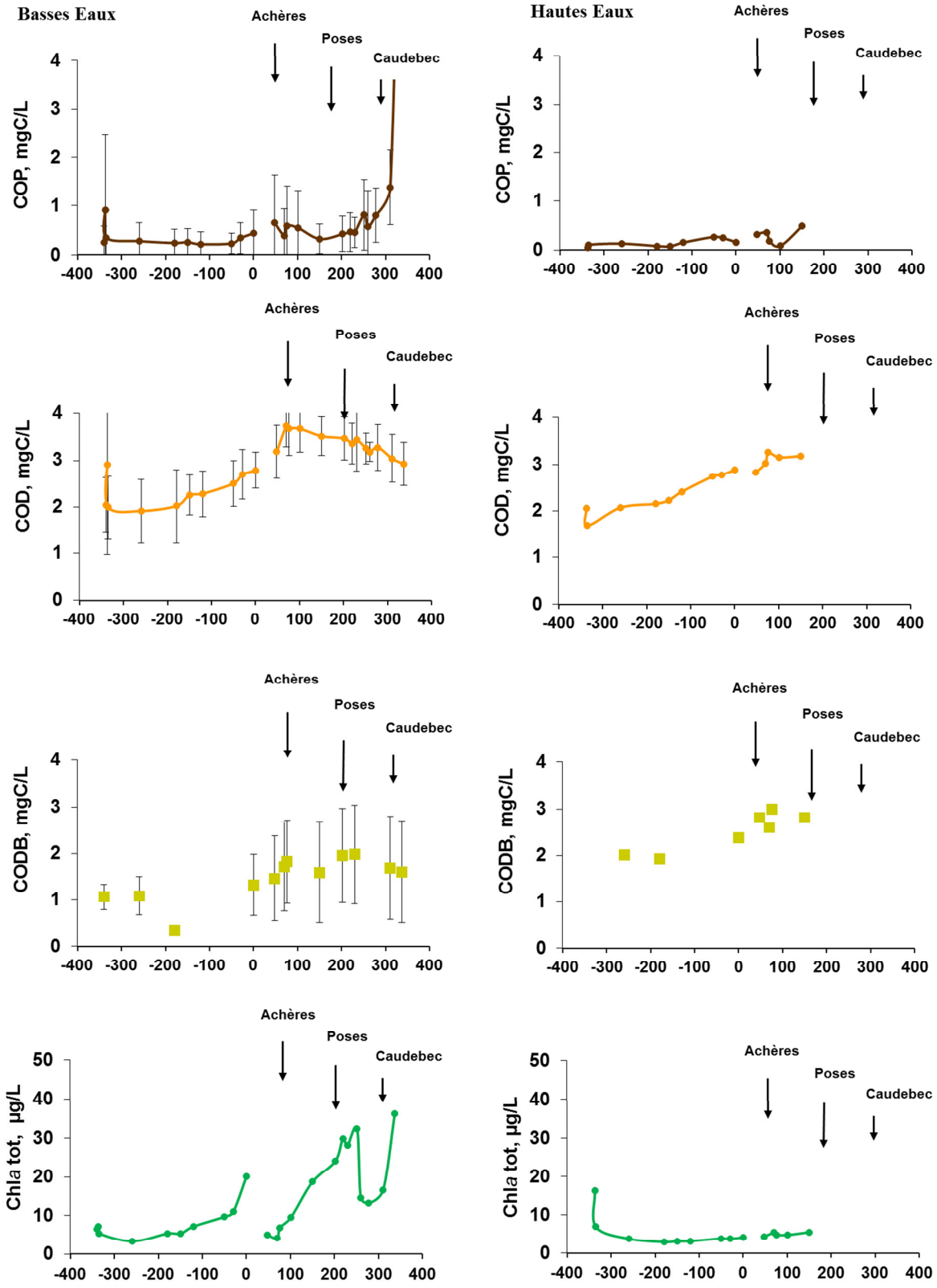


Figure 25 : Profils longitudinaux des concentrations en carbone particulaire (COP), dissous (COD) et dissous biodégradable (CODB) pour des périodes de basses eaux (8 campagnes entre 2011 et 2014) et hautes eaux (février 2013), sur l'axe Marne de l'aval du réservoir à St Maurice, et en basse Seine de l'amont de Paris à Tancarville (basses eaux) ou Vernon (hautes eaux). Les moyennes de chlorophylle a + Phaéopigments (Chla tot) sont également présentées.

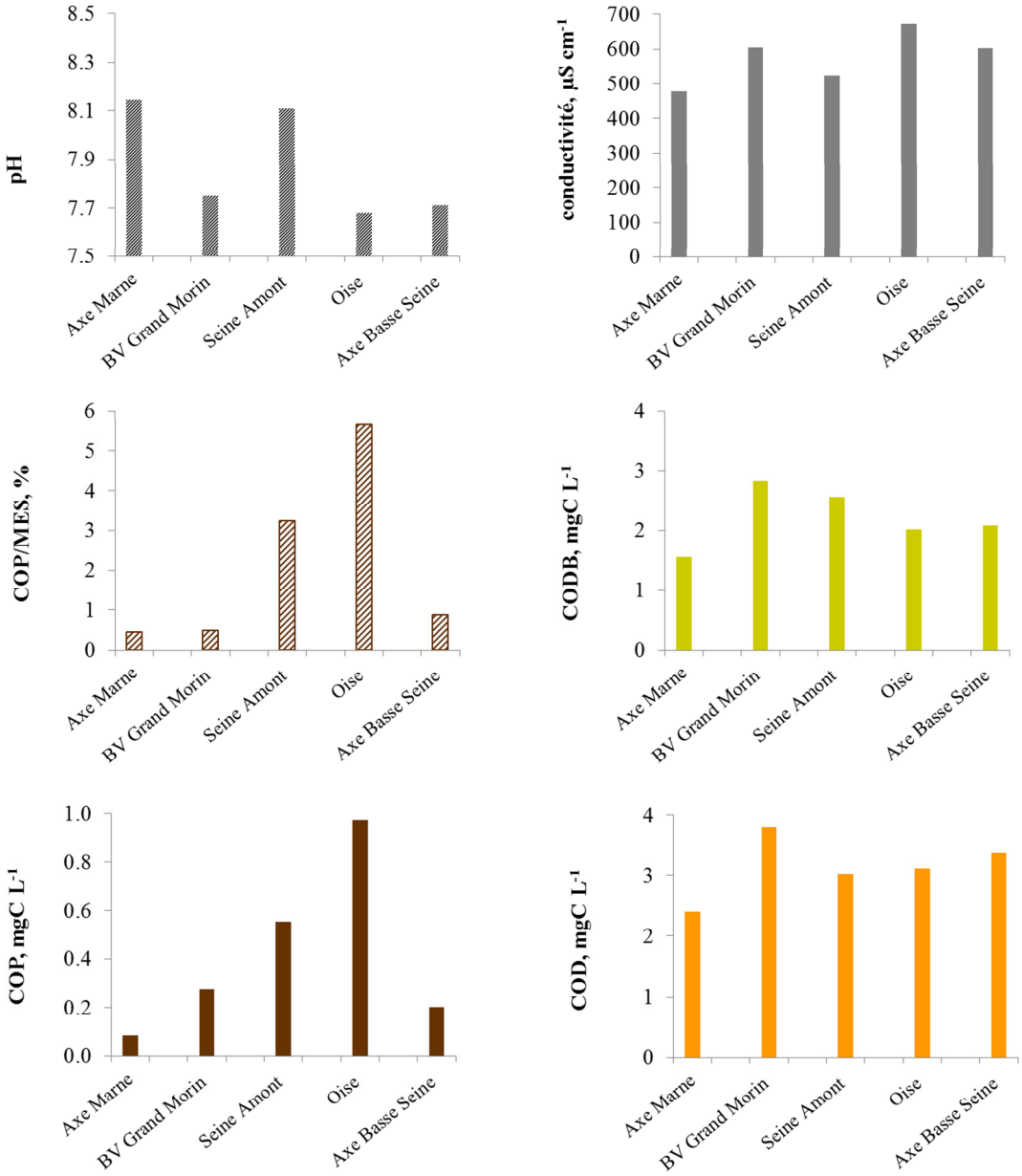


Figure 26 : Valeurs moyennes, pour toutes les campagnes, du pH et de la conductivité pour différents secteurs du bassin de la Seine (Axe Marne de l'aval du réservoir à St Maurice), le bassin agricole du Grand Morin, les bassins de l'Oise et de la Seine amont et l'axe de la Basse Seine. Moyennes des contenus en carbone organique particulaire (COP) des matières en suspension, des COP, du carbone organique dissous biodégradable (CODB) et du COD.

3.3 Caractérisation de la matière organique dissoute du milieu récepteur dans l'agglomération parisienne : le suivi mensuel

Un suivi mensuel a été réalisé sur une période d'un an à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne dans le but de mettre en évidence l'impact des rejets de l'agglomération sur la MOD du milieu récepteur tant en termes de qualité que de quantité (Matar, 2012).

Quatre sites du milieu récepteur ont été échantillonnés en 2010 et 2011. Il y'a eu 9 campagnes d'octobre 2010 à septembre 2011. Les paramètres globaux obtenus sont présentés dans le tableau 3. Ces sites sont localisés à Ussy/Marne (Marne, amont agglomération parisienne), Fontaine le Port (Seine, amont agglomération parisienne), Andresy (Seine, aval des rejets de la STEP Seine-Aval) et Conflans-Sainte-Honorine (Oise).

Tableau 3 : Paramètres globaux pour les différentes stations échantillonnées durant les campagnes mensuelles en 2010-2011

Date	Débit à Austerlitz (m^3/sec)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)
oct.-10	154	9.1	8.10	465	11.9	2.01	0.49	10.0	8.03	422	12.5	2.04	0.38
nov.-10	418	11.0	8.05	520	10.8	3.06	1.58	11.0	8.2	465	10.05	3.44	0.92
janv.-11	948	8.3	8.09	497	10.8	2.82	2.02	8.3	8.1	488	10.5	3.12	1.09
févr.-11	318	10.3	8.08	585	11.4	2.09	0.63	10.1	8.1	545	10.1	1.77	0.95
mars-11	230	10.6	8.09	563	11.2	2.1	0.32	10.7	8.3	530	10.5	2.2	0.87
avr.-11	171	14.1	8.30	553	10.2	1.74	0.49	15.0	8.2	504	9.4	2.03	0.94
mai-11	102	18.8	8.10	539	10.3	1.58	0.96	19.1	8.09	481	9.3	1.44	1.73
juin-11	113	19.2	8.10	508	10.1	1.94	0.74	19.0	8.2	487	9.3	2.01	0.51
sept.-11	110	22.5	8.05	416	10.2	2.04	0.49	22.2	8.2	412	9.5	2.11	0.42
		Ussy-sur-Marne						Fontaine-le-port					

Date	Débit à Austerlitz (m^3/sec)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)	Température (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Oxygène (mg/l)	COD (mgC/l)	COP (mgC/l)
oct.-10	154	10.1	8.26	586	11	2.94	0.62	10.2	8.31	682	10.6	2.96	0.3
nov.-10	418	9.5	8.2	635	10.03	4.23	2.06	9.6	8.2	601	10.02	5.26	1.95
janv.-11	948	10.7	8.3	507	10.01	3.41	1.31	10.3	8.2	397	10.3	5.58	5.38
févr.-11	318	10.6	8.28	636	9.3	2.48	0.98	10.8	8.4	657	9.1	2.48	1.89
mars-11	230	9.4	8.4	640	9.8	3.64	1.82	9.4	8.2	673	9.5	4.99	2.01
avr.-11	171	12.8	8.4	632	8.9	2.93	1.41	12.1	8.3	663	9.1	2.57	1.63
mai-11	102	19	8.35	712	9.1	2.77	2.33	18.7	8.41	675	8.9	2.36	1.56
juin-11	113	18	8.4	607	8.9	3.35	1.21	18.2	8.2	668	9.1	2.66	0.91
sept.-11	110	20.3	8.3	592	8.7	3.47	1.3	20.5	8.2	682	9.2	2.81	0.89
		Andrésy						Conflans fin d'Oise					

Nous pouvons constater que sur toute la durée de la campagne, les concentrations en COD à Ussy-sur-Marne et Fontaine-le-port sont très proches et suivent la même tendance (Figure 27). Elles oscillent entre 1,5 et 3,3 $mgC.L^{-1}$. Concernant l'Oise, les concentrations en COD sont toujours plus élevées que pour la Seine et la Marne (à l'amont de l'agglomération), elles varient de 2,5 $mgC.L^{-1}$ en période de basses eaux (contre 2 $mgC.L^{-1}$ pour la Seine et la Marne) à plus de 5 $mgC.L^{-1}$ en période de hautes eaux en novembre 2010 et janvier 2011. Cette augmentation de la concentration en COD corrélée à l'augmentation des débits tend à prouver qu'il est probable que cette matière organique provienne en partie du ruissellement sur les sols et/ou de l'érosion de la litière (en voie de dégradation) abondante à cette époque sur les berges.
A Andrésy (non encore impactée par l'Oise), sur la Seine et en aval de l'agglomération et de ses principaux rejets, les concentrations en COD deviennent plus importantes que celles observées sur la Marne et la Seine amont et varient entre 2,5 et 4,5 $mgC.L^{-1}$. Ceci est très vraisemblablement dû aux rejets urbains de l'agglomération. Nous pouvons noter que la différence de concentration en COD entre Andrésy et les deux points amont sur la Marne et la Seine sont liés au débit. En période de débits élevés (950 m^3s^{-1}), en raison de

la forte dilution des rejets des STEP de l'agglomération parisienne (≅ 23 m^3s^{-1} pour les stations du SIAAP) l'augmentation du COD à Andrésy est inférieure à 0,5 $mgC.L^{-1}$ alors qu'elle atteint 1,5 $mgC.L^{-1}$ en période de basses eaux (100 à 200 m^3s^{-1}). Ces valeurs sont tout à fait cohérentes avec des concentrations en COD de l'ordre de 10 à 15 $mgC.L^{-1}$ dans les rejets traités de la station Seine-Aval.

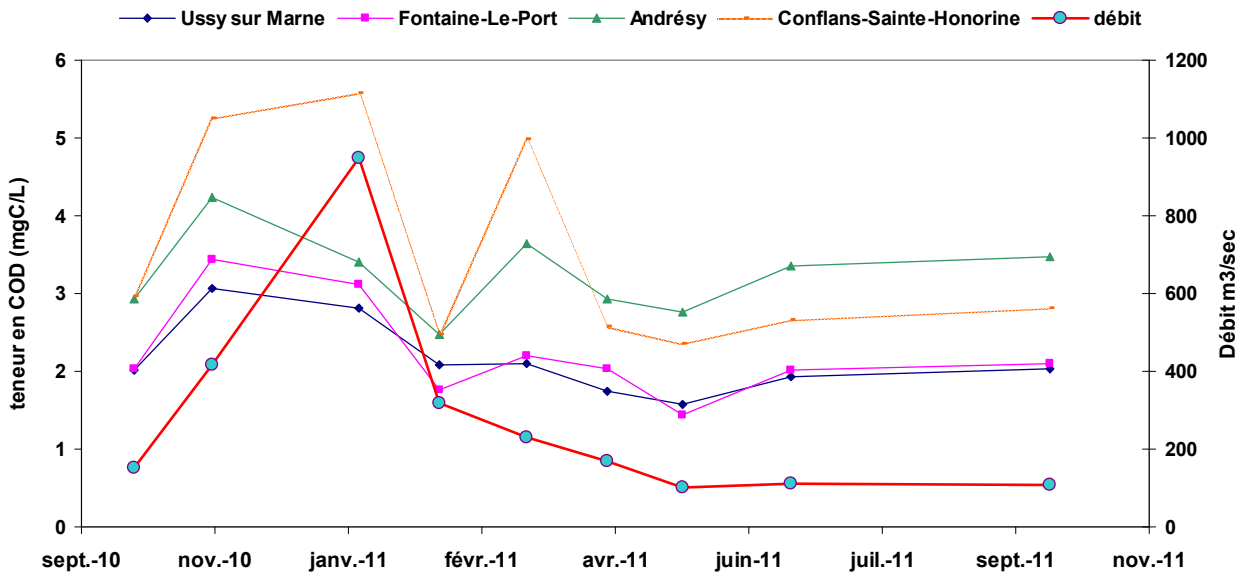


Figure 27: Variations des concentrations en COD au cours de l'année 2010-2011 à Ussy sur Marne (Marne amont Paris), Fontaine-le-port (Seine amont Paris), Andrésy (Seine aval Paris) et Conflans-Sainte-Honorine (Oise confluence Seine) et débit à Paris-Austerlitz.

La répartition du COD selon les fractions HPI, TPI et HPO au cours de l'année 2010-2011 à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne est présentée à la figure 28.

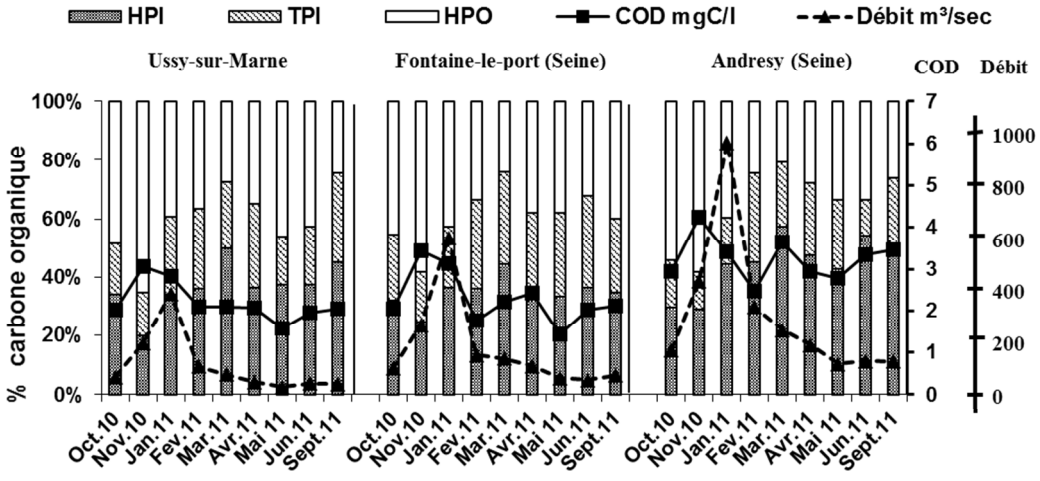


Figure 28: Variabilité spatio-temporelle de la répartition du carbone organique dissous (%) selon les fractions hydrophobe, transphilique et hydrophile au cours de l'année 2010-2011 à Ussy sur Marne (Marne amont Paris), Fontaines-le-port (Seine amont Paris), Andrésy (Seine aval Paris) et débit à Paris-Austerlitz.

Nous pouvons observer une forte variabilité temporelle. En effet, la fraction hydrophobe dépasse 60% en automne (octobre-novembre) à la reprise du ruissellement et du lessivage des sols et décroit ensuite lors des

crues d'hiver (≅ 45% du COD). Les valeurs les plus faibles, inférieures à 30%, sont observées en période de basses eaux en raison de la production autochtone et également du faible apport terrigène. La variabilité spatiale entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne est assez nette, la fraction HPI représente en basses eaux (entre mars et septembre 2011) environ 50% à l'aval de l'agglomération parisienne contre seulement 41% et 37% à Ussy/Marne et à Fontaine-le-Port situées à l'amont de l'agglomération. Il est probable que cette augmentation de la fraction HPI entre l'amont et l'aval de l'agglomération soit due aux rejets traités de station d'épuration.

3.4 Caractérisation des impacts quantitatifs et qualitatifs des rejets urbains de l'agglomération parisienne sur la matière organique dissoute du milieu récepteur

Les flux instantanés de carbone ont été calculés à partir des mesures des concentrations en carbone organique dissous effectuées à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne. Grâce aux fractionnements réalisés sur tous les échantillons prélevés, la répartition du flux de carbone organique selon les fractions HPO, TPI et HPI a été déterminée (Figure 29). Le flux à l'amont est la somme des flux mesurés pour la Marne (Ussy/Marne) et pour la Seine (Fontaine-le-Port).

Dans tous les cas, le flux de COD augmente à la traversée de l'agglomération parisienne avec toutefois deux situations bien distinctes. En période de hautes eaux (novembre 2010 et janvier 2011), nous pouvons constater une augmentation du flux total de COD de 18%. Cette variation de flux est de 53% pour la fraction hydrophile (HPI) et seulement de 14% pour la fraction hydrophobe (HPO). En période de basses eaux, l'augmentation du flux total est de 100%, 140% pour la fraction hydrophile et 75% pour les deux autres fractions. Cela signifie donc que dans le milieu récepteur à l'aval de l'agglomération, 50% du carbone organique dissous provient des rejets urbains. Cette proportion atteint près de 60% pour le carbone organique hydrophile.

L'augmentation du flux de COD à la traversée de l'agglomération parisienne est plus importante en période de basses eaux en raison de la plus faible dilution des rejets urbains. Cette augmentation du flux est particulièrement importante pour la fraction hydrophile ce qui est tout à fait cohérent avec la répartition du COD observée dans les rejets de STEP dans le cadre du programme OPUR (Matar, 2012). Ces résultats démontrent donc que l'agglomération parisienne impacte très fortement la MOD présente à l'aval de l'agglomération parisienne tant en termes de quantité qu'en termes de qualité provoquant notamment une augmentation sensible de l'hydrophilicité à l'aval de l'agglomération.

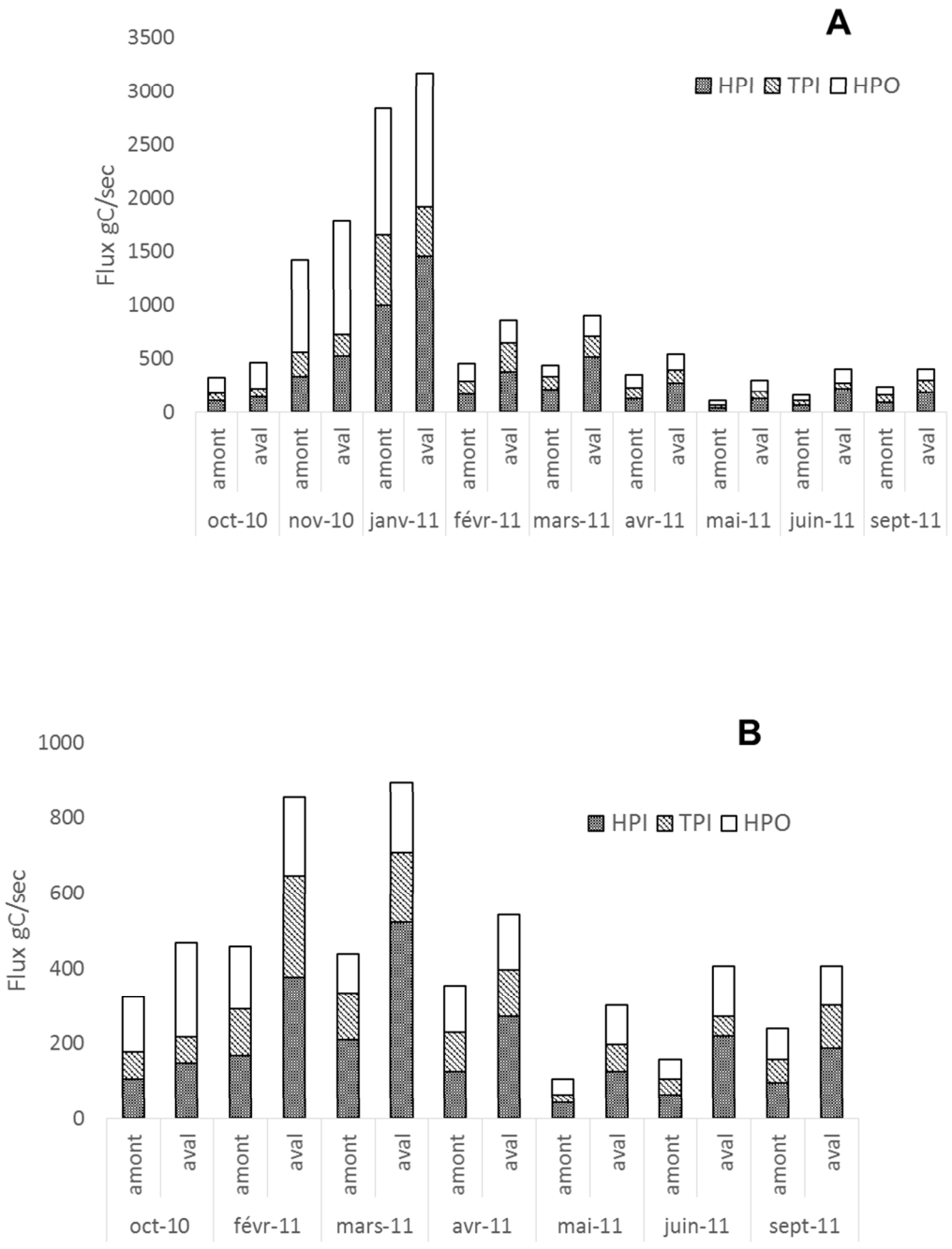


Figure 29 : Flux de carbone organique dissous selon la fraction mesuré à l'amont (somme de Méry/marne et de Fontaine-le-Port) et à l'aval de l'agglomération parisienne (Andrésy) (A) et zoom sur les périodes de basses eaux (B).

4 Synthèse

D'une manière générale, pour les trois campagnes snapshot menées, les concentrations en COD sont supérieures dans le bassin de l'Oise, surtout en période de crue. Ces concentrations sont faibles sur les zones amont des bassins de la Seine et de la Marne. Néanmoins, certains affluents du bassin de la Seine, l'Orge, l'Essonne et le Loing, présentent des valeurs élevées. En période de basses eaux, les différences de concentrations en COD sont les plus faibles entre les trois bassins. Lors du suivi mensuel réalisé à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne, il a été observé une augmentation de la concentration en COD corrélée à l'augmentation des débits en automne et en hiver. Il est probable que cette matière organique provienne en partie du ruissellement sur les sols et/ou de l'érosion de la litière (en voie de dégradation) abondante à cette époque sur les berges. Il a également été observé une augmentation significative des concentrations en COD sur la Seine en aval de l'agglomération en raison des rejets traités des STEP de l'agglomération. L'impact de ces rejets est bien entendu plus important en période de basses eaux en raison de la dilution plus faible des effluents.

Le fractionnement de la MOD selon des critères de polarité effectué lors des trois campagnes snapshot et également dans le cadre du suivi mensuel a permis de montrer une forte variabilité temporelle. En effet, l'hydrophobicité (liée au caractère humique) de la MOD atteint un maximum à l'automne (plus de 60% pour la fraction HPO) à la reprise du ruissellement et du lessivage des sols. Ceci est d'ailleurs corroboré par les valeurs de SUVA (lié à l'aromaticité de la MOD) qui sont globalement plus importantes pour la campagne de 2011 réalisée en novembre. Ce caractère humique plus prononcé de la MOD à l'automne peut sans doute expliquer la plus forte fluorescence de la MOD observée en novembre 2011 comparée aux campagnes d'août/septembre 2012 et de février 2013. Cette hydrophobicité décroit ensuite lors des crues d'hiver (≅ 45% du COD pour la fraction HPO). Les valeurs les plus faibles, inférieures à 30%, sont observées en période de basses eaux en raison de la production autochtone et également du faible apport terrigène. La variabilité spatiale entre l'amont et l'aval de l'agglomération parisienne est assez nette, la fraction HPI représente en basses eaux (entre mars et septembre 2011) environ 50% à l'aval de l'agglomération parisienne contre environ 40% à l'amont de l'agglomération. Il est probable que cette augmentation de la fraction HPI entre l'amont et l'aval de l'agglomération soit due aux rejets traités de station d'épuration. En effet, dans tous les cas, le flux de COD augmente à la traversée de l'agglomération parisienne et ceci particulièrement en basses eaux : l'augmentation du flux total est de 100%, 140% pour la fraction hydrophile et 75% pour les deux autres fractions. Cela signifie donc que dans le milieu récepteur à l'aval de l'agglomération et en basses eaux, 50% du carbone organique dissous provient des rejets urbains. Cette proportion atteint près de 60% pour le carbone organique hydrophile.

Dans le cadre des campagnes snapshot, l'examen des rapports d'intensités des principales bandes de fluorescence caractéristiques et des indices HIX et BIX permet de montrer des différences très nettes de la qualité de la MOD entre les trois périodes de prélèvement pour les bassins de la Marne et de la Seine. Pour l'Oise, la qualité de la MOD varie moins d'une campagne à l'autre, la fraction protéique y semble relativement faible et le caractère aromatique est plus marqué. Ces résultats montrent également une forte contribution biologique dans les bassins de la Seine et de la Marne en périodes de basses eaux. Les matrices d'excitation et d'émission de fluorescence de l'ensemble des 102 échantillons des trois campagnes snapshot ont été modélisées par un modèle à 7 composants. Pour les campagnes de basses eaux (2011 et 2012) nous observons des distributions de ces 7 composants très différentes d'un bassin versant à l'autre mettant en évidence des caractéristiques de matériel organique différentes et spécifiques pour chaque bassin. Au contraire, pour la campagne de crue de 2013, la distribution des 7 composants est beaucoup plus homogène et des caractéristiques plus humiques traduisant la présence d'un matériel organique sans doute majoritairement d'origine terrigène. La fraction de carbone organique dissous biodégradable est d'ailleurs nettement plus élevée en période de basses eaux qu'en période de hautes eaux montrant logiquement la plus forte biodégradabilité de la matière organique fraîche comparée à la matière organique plus mature et aromatique présente en période de crue.

Les résultats obtenus en RMN du ^{13}C pour le carbone organique particulaire montrent une forte variabilité spatiale. La variabilité temporelle est plus ou moins importante d'un site à l'autre. Une nette

augmentation de COD est observée pour Compiègne, Moret s/Loing et Senuc entre les campagnes d'étiage et de crue. Pour les deux premiers sites, l'apport de MO pendant la crue correspond à de la MO moins fraîche pouvant provenir d'un apport d'eaux souterraines. Pour Senuc (Aisne) l'apport de MO observée en crue correspond à de la MO plus fraîche pouvant provenir d'un apport d'eaux de lessivage de surface.

5 Conclusions et perspectives

Selon les objectifs, deux types de campagnes différents ont été menés. Pour évaluer l'impact des rejets urbains de l'agglomération parisienne sur les qualité et quantité de MOD en Seine, un suivi mensuel a été réalisé à l'amont et à l'aval de l'agglomération sur quatre stations. Afin de caractériser les sources et la variabilité spatio-temporelle de la MOD dans le bassin de la Seine, trois campagnes snapshot ont été menées en 2011, 2012 et 2013 dans des conditions hydrologiques différentes. Une quarantaine de stations ont été échantillonnées principalement dans les zones amont du bassin de la Seine.

Les différents outils de caractérisation utilisés ont permis la mise en évidence des variations des qualités et des quantités de la matière organique selon les conditions hydrologiques (hautes eaux, basses eaux) et selon le bassin considéré et la localisation dans le bassin. Le comportement particulier de l'Oise en hautes eaux mais aussi en basses eaux a été souligné.

Le suivi mensuel a permis de caractériser finement l'impact des rejets urbains sur la qualité et la quantité de MOD à l'aval de l'agglomération parisienne. En période de basses eaux et à l'aval de l'agglomération parisienne, en raison de la faible dilution de ses effluents, les rejets des stations d'épuration contribuent à part égale à celle provenant de la Seine au flux de MOD. Cette contribution est d'autant plus importante pour la fraction hydrophile étant donnée la forte hydrophilicité des rejets urbains. En basses eaux, le caractère hydrophile de la MOD est donc augmenté à la traversé de l'agglomération.

Même si les trois campagnes snapshot ont permis de mieux caractériser la variabilité spatio-temporelle des qualité et quantité de la MO dans le bassin de la Seine, des questions demeurent sur les sources de matière organique et sur les processus qui gouvernent cette variabilité spatio-temporelle. Afin de mieux connaître ces processus, il est prévu de poursuivre dans la phase 7 les actions qui concernent ces aspects. A cet effet trois actions sont prévues.

Dans la cadre de la première action, il s'agira de poursuivre la caractérisation de la MO du bassin de la Seine (de l'échelle globale à l'échelle moléculaire) pour déterminer avec précision son rôle sur la dynamique des contaminants et des nutriments. Pour cela, il est nécessaire de récupérer suffisamment de matériel organique, une méthode innovante combinant osmose inverse et électrodialyse sera utilisée afin de concentrer la MO contenue dans quelques dizaines de litre d'eau sans en modifier la qualité, avec des pertes minimales, tout en dessalant l'échantillon. Une approche semblable est actuellement développée dans la partie estuarienne de la Seine (projet Seine-Aval MOSAIC). La stratégie d'échantillonnage proposée dans le cadre de la phase 7 du Piren, combinée à l'étude menée dans l'estuaire, permettra de suivre l'évolution de la quantité et de la qualité de la MO (caractéristiques globales et moléculaires) tout le long du bassin de la Seine jusqu'à l'embouchure de l'estuaire.

Un tel suivi sera particulièrement effectué pendant des périodes de crue en lien afin de caractériser l'évolution qualitative et quantitative de la MO durant ces épisodes. En effet, la nature de la MO peut varier durant le déroulement de la crue (entre la montée et la descente de crue) en lien avec l'origine de la MOD. La comparaison de l'évolution de la nature de la MOD en fonction de l'origine de l'eau pourrait nous permettre de mieux caractériser les origines de la MOD et également de prévoir la nature de la MOD durant un épisode de crue. En outre, la connaissance de la nature de la MOD durant les crus est un enjeu important pour les traiteurs d'eau car elle influence fortement l'efficacité de l'abattement de la matière organique durant la potabilisation.

Par ailleurs, le potentiel de la spectrofluorescence 3D, pour estimer la quantité de MOD biodégradable dans le bassin de la Seine sera testé. Si les résultats sont positifs, cela pourrait permettre un suivi en ligne en temps réel de la biodégradabilité de la MOD.

Enfin, les données historiques disponibles de qualité de l'eau dans le bassin de la Seine seront interprétées en lien avec la modélisation des écoulements. La modélisation des écoulements nous permettra d'estimer la part du débit en un site provenant du ruissellement et des eaux souterraines. Dans un premier temps, les sites envisagés sont les trois sites correspondant aux trois prises d'eau du Sedif pour lesquelles

nous avons des données (COD, conductivité, ions majeur...) sur près de 15 ans. Les variations de ces paramètres pourront ainsi être interprétées en fonction de l'origine de l'eau (surface ou souterraine), sans distinction des aquifères d'origine dans un premier temps. Nous développerons aussi les algorithmes nécessaires pour préciser l'origine des eaux souterraines et les apports relatifs de chaque nappe. Enfin, dans un second temps, il devrait également être possible d'augmenter le nombre de sites afin de pouvoir prendre en compte des sites beaucoup plus à l'amont dans le bassin (données DRIEE).

Partie B- Influence de la matière organique sur la spéciation des polluants

1. Introduction

Dans les milieux aquatiques, la concentration totale en métal ne donne pas une information fiable sur la quantité de métal biodisponible et par conséquent ne reflète que très partiellement son impact environnemental (Campbell, 1995). La biodisponibilité d'un métal est dépendant de sa spéciation (Tessier et Turner, 1995) et il est donc nécessaire d'évaluer les facteurs environnementaux qui vont l'affecter en particulier la matière organique dissoute qui est un paramètre clé de la spéciation et la biodisponibilité des métaux (Buffle, 1988 ; Pernet-Coudrier *et al.*, 2008) dans les milieux aquatiques. De nombreuses études ont mis en évidence ce rôle dans les milieux récepteurs (Buffle, 1988 ; Tessier et Turner, 1995 ; Town et Filella, 2000) mais la très grande majorité de ces études concerne soit des milieux peu impactés par l'urbanisation soit des substances humiques. Les substances humiques sont les substances organiques qui représentent la fraction hydrophobe acide de la matière organique dissoute (Thurman et Malcolm, 1981). Elle constituent typiquement de 40 à 60% du carbone organique dissous (COD) dans les eaux naturelles de surface (Martin-Mousset et al., 1997, Mc Donald et al., 2005). Cependant, comme cela a été montré dans la partie précédente, dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine, en période de basses eaux, le caractère hydrophile de la MOD augmente en raison des rejets urbains et la fraction hydrophobe (qui inclut entre autres les substances humiques) peut être inférieure à 30%.

Des études récentes ont démontré que les substances non humiques (Sarathy et allen, 2005 ; Pernet-Coudrier, 2008) jouent un rôle important dans la complexation des métaux dans les systèmes aquatiques. L'objectif de ces travaux est de mettre en évidence le rôle de la matière organique dissoute d'origine urbaine (effluents de STEP principalement) sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine. Ces travaux ont été initiés dans le cadre de l'ANR Biomet et de la cinquième phase du programme Piren-Seine et ont été poursuivis dans le cadre de la sixième phase. Ces travaux ont été focalisés sur le rôle de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation du cuivre, du plomb, du zinc et du mercure. Pour ces quatre métaux, les paramètres de complexation avec la MOD ont été déterminés. Dans le cas du cuivre, le rôle de la MOD sur sa biodisponibilité a également été investigué. Nous avons également modélisé la spéciation des métaux en phase dissoute dans les rejets urbains ainsi que dans le milieu récepteur.
Dans le cas du zinc, du mercure et du plomb la partie expérimentale a été menée durant la phase 5 tandis que la modélisation a été effectuée à cheval sur les phases 5 et 6. L'essentiel des résultats concernant ces métaux n'a donc pas été valorisée durant la phase 5. Ce rapport de synthèse de la phase 6 nous permet donc de valoriser les résultats obtenus pour ces métaux en même temps que nous effectuons la synthèse des résultats obtenus durant la phase 6 pour le cuivre.

2. Matériel et méthodes

2.1 Les sites sélectionnés et le traitement de l'échantillon

Les effluents de sortie de station d'épuration ont été échantillonnés à la STEP Seine-Aval lors de plusieurs campagnes. La matière organique dissoute contenue dans ces effluents est très représentative dans la mesure où, au niveau de l'agglomération parisienne, la STEP Seine-Aval est responsable du rejet de plus des trois quarts du carbone organique dissous dans le milieu récepteur par temps sec.
Différents sites du milieu récepteur ont été échantillonnés sur la Seine à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne. Les échantillons prélevés à l'amont (Mery/Marne, Ussy/Marne et Fontaines le Port) servent de témoin dans la mesure où ces sites sont peu impactés par les rejets urbains tandis que ceux prélevés à l'aval (Andrésy) permettent de mettre en évidence l'impact des rejets urbains sur les qualités et quantités de matière organique en Seine.
Plusieurs campagnes ont été effectuées en 2006 et 2011. Les expérimentations réalisées pour l'étude des interactions entre la MOD et le zinc, plomb et mercure ont été réalisées avec les échantillons prélevés en 2006. Dans le cas des campagnes de 2006, la MOD a été fractionnée par passage sur résines selon un critère de polarité en trois fractions : hydrophile (HPI), transphilique (TPI) et hydrophobe (HPO). Le protocole a été

décrit avec précision dans la thèse de Benoit Pernet-Coudrier (Pernet-Coudrier, 2008). Dans le cas du cuivre, il s'agit des échantillons prélevés en 2011. La MOD n'a pas été fractionnée et les paramètres de complexation ont donc été déterminés sur la MOD brute qui regroupe les trois fractions HPI, TPI et HPO.
Le tableau suivant synthétise les différents échantillonnages pratiqués ainsi que le traitement de l'échantillon.

Tableau 1: synthèse des différents échantillons utilisés dans le cadre de l'étude des interactions entre la MOD et les métaux (Cu, Hg, Pb, Zn)

	Cu	Pb	Zn	Hg
STEP Seine-Aval	2011 (n=7)	Avril 2006 (n=1)	Avril et décembre 2006 (n=2)	Avril 2006 (n=1)
Ussy/Marne	2010-2011 (n=5) novembre 2010, janvier, mars, juin et septembre 2011			
Mery/Marne			Janvier et juin 2007 (n=2)	Janvier 2007 (n=1)
Fontaines-le-Port	2010-2011 (n=5) novembre 2010, janvier, mars, juin et septembre 2011			
Andrésy	2010-2011 (n=5) novembre 2010, janvier, mars, juin et septembre 2011	Juin 2007 (n=1)	Juin 2007 (n=1)	
Fractionnement échantillon	Non	Oui	Oui	Oui

2.2 Détermination des paramètres de complexation du cuivre, mercure, plomb et zinc par la MOD

Les paramètres de complexation, c'est-à-dire les teneurs en sites complexants (moles de sites par kilogramme de carbone) et les constantes de complexation, ont été déterminées dans tous les cas par titration de la MOD par des ajouts successifs de métal. Cependant la méthodologie employée et surtout la technique analytique pour mesurer le métal non complexé en solution diffère d'un métal à l'autre. La méthodologie employée pour calculer les paramètres de complexation à partir des données expérimentales de la titration peuvent également varier d'un métal à l'autre. Ces différentes méthodologies sont présentées par ailleurs dans le cas du cuivre (Matar, 2012 ; Matar *et al*., 2015), du mercure (Muresan *et al*., 2011), du plomb (Pernet-Coudrier *et al*., 2011) et du zinc (Louis *et al*., 2014).

2.3 La modélisation de la spéciation des métaux en phase dissoute dans les rejets urbains et dans le milieu récepteur

La spéciation en phase dissoute du cuivre, du mercure, du plomb et du zinc a été modélisée dans les rejets urbains et dans le milieu récepteur. Pour ce faire, nous utilisé le logiciel de spéciation Visual Minteq. Les ligands inorganiques (chlorures, nitrates et sulfates) à leurs concentrations réelles en Seine ont été pris en compte dans cette spéciation. Les ligands organiques considérés sont ceux dont nous avons déterminé les paramètres de complexation expérimentalement. Ces constantes de complexation et concentrations réelles ont été utilisés pour la modélisation de la spéciation des métaux.

2.4 Caractérisation de l'influence de la MOD sur la biodisponibilité du cuivre

Des biotests de toxicité ont été réalisés avec *Daphnia magna* en présence de cuivre et de différents types de matière organique dissoute (Matar 2012, Matar *et al*., 2015). Les échantillons étudiés proviennent du milieu récepteur à l'amont (Fontaines-le-Port et Ussy sur Marne) et à l'aval de l'agglomération parisienne

(Andrésy) mais aussi des eaux usées traitées en sortie la STEP Seine-Aval. Enfin un échantillon de références composé d'acides fulviques a également été étudié (acides fulviques de la rivière Suwannee). Les daphnies ont été exposés durant 24 heures, dans une enceinte thermostatée (±21°C) sous lumière contrôlée (600 lux) avec un cycle jour/nuit de 16h/8h, à des concentrations croissantes en cuivre dans différents types de matrices. Une matrice inorganique composée d'eau de Volvic a été utilisée comme référence. Les matrices organiques (2 mgC/L) ont été obtenues à partir des échantillons collectés évoqués ci-dessus. Le nombre total de daphnies immobilisés est compté au bout de 24 heures d'exposition et les EC50 sont calculées en utilisant le modèle REGTOX. Un protocole complet est présenté par ailleurs (Matar, 2012).

3. Résultats et discussion

3.1 Détermination des paramètres de complexation du cuivre, mercure, plomb et zinc par la MOD

Ces paramètres ont été déterminés pour ces 4 métaux et pour les différents types de MOD (cf. tableau ci-dessus) et ont donné lieu à quatre publication (Pernet-Coudrier *et al*., 2011 ; Muresan *et al.*, 2011 ; Louis *et al*., 2014, Matar *et a*l., 2015). A titre d'illustration, les résultats obtenus pour le cuivre sont synthétisés dans ce qui suit.

3.1.1 Les constantes de complexation du cuivre pour les différents types de MOD

Les constantes de stabilité conditionnelle des complexes du cuivre avec la MOD contenue dans les échantillons prélevés au travers du continuum urbain dans le milieu récepteur ainsi que dans les rejets de STEP sont présentées dans le tableau 2 et la figure 1.

Pour la MOD du milieu récepteur, les courbes de titrations expérimentales ont été modélisées avec l'isotherme de Langmuir et une distribution bimodale des sites de fixations. Pour la MOD provenant des rejets traités de STEP Seine-Aval, une distribution trimodale a dû être utilisée avec l'apparition d'une famille de sites à très forte affinité (L_3) en plus des classiques sites de faible (L_1) et forte (L_2) affinité (correspondant respectivement plus ou moins précisément aux sites carboxyliques et phénoliques de la MOD) obtenus avec une distribution bimodale.

Pour la MOD issue du milieu récepteur, les constantes de stabilités conditionnelles pour les sites de faible affinité (L_1) varient entre de $10^{7.3}$ M^{-1} à $10^{7.9}$ M^{-1} et de $10^{10.2}$ M^{-1} à $10^{11.2}$ M^{-1} pour les sites de forte affinité (L_2). Pour ces types de sites, il n'y a pas de différence significative selon les sites de prélèvement et aucune variation temporelle n'a été observée. Dans le cas de la MOD des rejets de STEP, les valeurs de la constante de stabilité des sites de très forte affinité (L3) varient de $10^{12.2}$ M^{-1} à $10^{13.5}$ M^{-1}. Il est probable que cette famille de sites fixateurs soit associée avec des groupements azotés présents dans la MOD des rejets urbains, particulièrement dans sa fraction hydrophile (Pernet-Coudrier *et al*., 2011b). La présence de ces groupements fonctionnels azotés a été mise en évidence en spectrofluorescence 3D (Matar, 2012). Il faut noter que, dans le cas du plomb, cette troisième famille de sites fixateurs a également été mise en évidence sur le même type d'échantillon (Pernet-Coudrier *et al*., 2011). Dans le cas du zinc et du mercure, cette troisième famille de sites n'a pas été mise en évidence (Louis *et al.,* 2014, Muresan *et al.,* 2011).

3.1.2 Teneurs et concentrations en sites fixateurs pour les différents types de MOD

Les concentrations (moles de sites par litre) et teneurs (moles de sites par kg de carbone) en sites fixateurs des échantillons prélevés au travers du continuum urbain dans le milieu récepteur ainsi que des rejets de STEP sont présentés sous forme de « scattergrams » (Figure 1). Cette figure présente les résultats obtenus pour les sites d'affinité faible (L_1) et forte (L_2). Pour les sites de très forte affinité (L_3), les résultats sont présentés dans le tableau 2.

Sites fixateurs de faible affinité (L_1)

Une faible variation saisonnière est observée pour tous les sites en amont et en aval, avec une très légère augmentation pendant les périodes de basses eaux. La variabilité intra-saisonnière est assez élevée pour les sites en aval et en amont (Fontaines-Le-Port). La variabilité inter-échantillon est également assez élevée pour

la MOD issue des rejets de STEP. Une augmentation non expliquée de la teneur moyenne en sites est observée à la traversée de l'agglomération en particulier à la période de faible débit (+ 63%); cette augmentation n'est probablement pas due aux rejets de STEP qui présentent une teneur plus faible en sites (L_1) que dans les eaux du milieu récepteur en amont de l'agglomération.

Sites fixateurs à forte affinité (L_2)
Concernant les teneurs en sites (L_2), une faible variation saisonnière est observée à Ussy/Marne (amont I), alors qu'elle est très élevée à Fontaines le Port (amont II) avec les teneurs les plus fortes en période de hautes eaux. A Andrésy (aval), une variation saisonnière élevée est observée avec les teneurs les plus élevées à l'étiage. La variabilité inter-échantillon est également assez élevée dans le cas des rejets de STEP.
La variation spatiale dans l'agglomération parisienne est faible en période des hautes eaux. Au contraire, en période d'étiage, une augmentation significative des teneurs en sites est observée à l'aval de l'agglomération. Cette augmentation est probablement due aux rejets de STEP qui présentent à la fois des teneurs élevées et de fortes concentrations en sites. Cette différence entre les situations de basses eaux et de hautes eaux s'explique très probablement par le facteur de dilution des rejets de STEP dans les eaux du milieu récepteur. En effet, dans le cadre de nos campagnes, il varie de 22 à 35 pendant les périodes de hautes eaux et de 6 à 16 seulement en période d'étiage.

Sites de très haute affinité (L_3)
Ces sites n'ont été mis en évidence que dans le cas des rejets traités de la STEP Seine-Aval. Les teneurs en sites sont moins élevées que pour les sites L_1 et L_2 ; la concentration molaire en ces sites est légèrement inférieure à 1 µmol.L-1 dans l'effluent traité. Même si la concentration molaire en sites L_3 est inférieure à celles des autres sites fixateurs, ces sites peuvent être d'une grande importance environnementale dans les milieux récepteurs dans la mesure où les concentrations de métaux traces y sont considérablement plus faibles, allant de 10^{-10} à 10^{-7} mol.L^{-1}. L'absence de ce troisième type de ligand en aval de l'agglomération parisienne peut être due à la dilution des rejets urbains et donc une concentration L_3 sous la limite de détection analytique. Elle peut aussi être due à la forte complexation des métaux traces par ces ligands très forts qui se produisent dans les eaux réceptrices. Dans ce cas, ces sites déjà occupés ne sont pas détectés par notre méthode.

Evolution des concentrations molaires en sites fixateurs à la traversée de l'agglomération parisienne
En basses eaux, les concentrations de sites évoluent de manière significative de l'amont à l'aval, avec une augmentation de 173% pour les sites L_1 et 157% pour les sites L_2 (Fig. 1). Cette augmentation des concentrations en sites fixateurs est probablement due aux rejets de STEP. En effet, les concentrations en sites L_1 et L_2 dans les rejets de STEP sont respectivement trois fois et dix fois plus élevées qu'à l'amont de l'agglomération.
En période des hautes eaux, en raison d'une dilution plus élevée des rejets urbains, les concentrations en sites L_2 n'évoluent pas de manière significative de l'amont à l'aval. A l'inverse, les concentrations en sites L_1 augmentent d'environ 50%. Cette augmentation n'est pas expliquée mais elle n'est pas due aux rejets de STEP en raison d'un facteur de dilution élevée (de 22 à 35) en cette période.

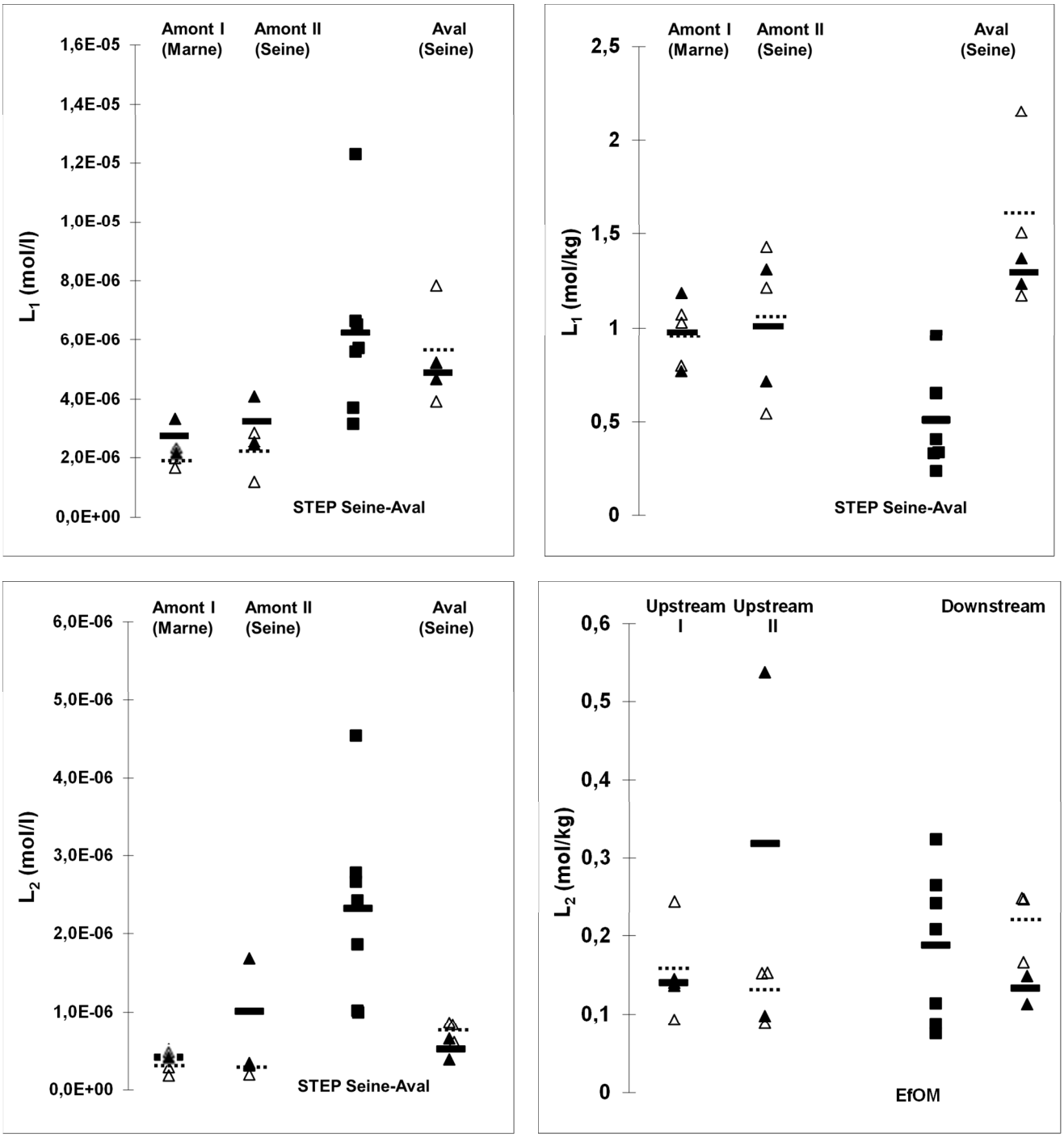


Figure 1 : Concentrations molaires et massiques de sites fixateurs de la matière organique dissoute selon son origine et la période de prélèvement (▲ hautes eaux, △ basses eaux, — moyenne pour hautes eaux, ···· moyennes pour basses eaux, ■ STEP Seine-Aval

Tableau 2 : paramètres de complexation du cuivre par la MOD de différentes sources en périodes de hautes eaux (novembre 2010 et janvier 2011) et de basses eaux (mars, juin et septembre 2011) et par la MOD provenant de rejets de STEP (sept campagnes) (valeurs moyennes en gras/ valeurs min. et max. en dessous).

	L_3 mol/kgC	Log K_3	Log K_2	LogK_1
Rejets STEP Seine Aval	**5.7^{E}-02** 2. 0^{E}-02 _ 9.4^{E}-02	**12.9** 12.2 _ 13.6	**10.2** 9.4 _ 11.0	**7.3** 6.7 _ 7.9
Milieu récepteur en période de basses eaux				
Amont I (Ussy/Marne)			**11.2** 10.8 _ 11.6	**7.7** 7.4 _ 8.0
Amont 2 (Fontaines-le-Port)			**10.2** 9.8 _ 10.6	**7.4** 6.9 _ 7.9
Aval (Andrésy)			**10.5** 10.5_ 11.0	**7.4** 6.9 _ 7.9
Milieu récepteur en période de hautes eaux				
Amont I (Ussy/Marne)			**10.2** 10.0 _ 10.4	**7.4** 7.2 _ 7.6
Amont 2 (Fontaines-le-Port)			**11.0** 10.9 _ 11.07	**7.9** 7.5 _ 8.3
Aval (Andrésy)			**10.4** 10.3 _ 10.5	**7.3** 7.1_ 7.5

3.2 Contribution de la STEP Seine-Aval au flux de sites complexants à l'aval de l'agglomération

La proportion de sites complexants du cuivre mesurés à l'aval de l'agglomération parisienne à Andrésy provenant de la STEP Seine-Aval a été calculée (Figure 2). Pour ce faire nous avons utilisé les concentrations en sites complexants du cuivre déterminées expérimentalement dans la Seine à Andrésy ainsi que dans les rejets traités de la STEP Seine-Aval. En ce qui concerne les débits, nous avons utilisé le débit moyen de la Seine le jour de prélèvement de la matière organique. Pour la STEP Seine-Aval, nous avons utilisé le débit mensuel du mois de prélèvement.

Cette proportion a été calculée pour toutes les dates d'échantillonnage. En période de hautes eaux, les valeurs moyennes de la contribution des effluents traités de la STEP Seine-Aval au flux total en Seine à Andrésy varient autour de 5% et 23% respectivement pour les sites de faible affinité (L_1) et de fortes affinités ($L_2 + L_3$). En basses eaux, en raison d'une plus faible dilution des effluents, ces valeurs sont de deux à quatre fois plus élevées atteignant 19% et 58% respectivement. Il apparait donc qu'à l'aval de Paris, en période de basses eaux, la majeure partie des sites complexants de fortes affinités présents dans le milieu récepteur proviennent des rejets traités de la STEP Seine-Aval.

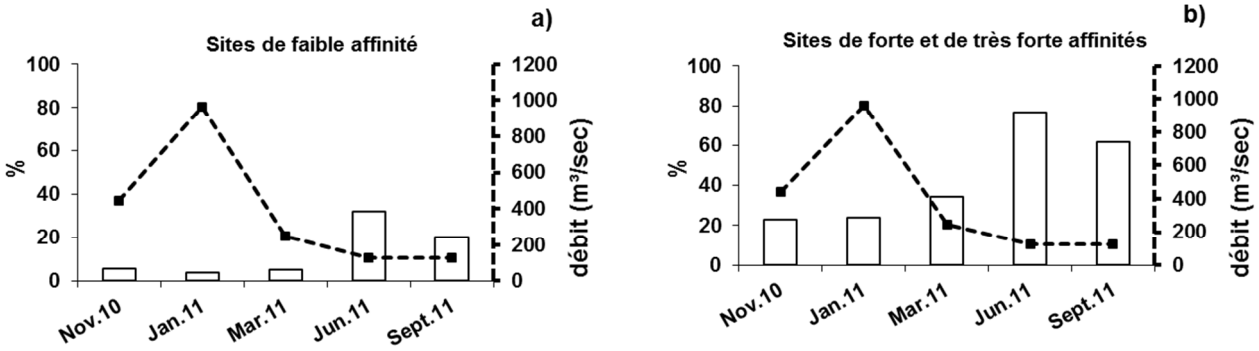


Figure 2 : proportion (%) de sites complexants de faible (a) et de fortes et très fortes affinités (b) provenant de la station d'épuration Seine-Aval dans la Seine à Andrésy.

3.3 Modélisation de la spéciation des métaux dans le milieu récepteur : mise en évidence de l'impact des rejets de STEP

Pour estimer l'impact environnemental dû aux rejets urbains et à leur forte affinité complexante, la spéciation du cuivre a été modélisée dans les effluents de la STEP Seine-Aval (résultats non présentés ici ; Matar *et al*., 2015) et dans le milieu récepteur à l'amont et à l'aval des rejets de STEP. Seuls les paramètres de complexation déterminés expérimentalement et présentés dans les paragraphes précédents ont été utilisés pour cette modélisation. Dans tous les cas, le pH a été fixé à 8 et les concentrations en carbonates et chlorure ont été fixées respectivement à 4 et 0.5 mmol L^{-1}.

La spéciation du cuivre a été modélisée en période d'étiage. En raison de la faible dilution des rejets de STEP, c'est à cette période que leurs impacts sont potentiellement le plus important sur la spéciation du cuivre. Les paramètres de complexation obtenus lors des trois campagnes de basses eaux à l'amont et à l'aval de l'agglomération ont été moyennés et utilisés pour la modélisation. Les concentrations de cuivre dissous testées varient de 0.1 à 10 µg.L^{-1} et correspondent aux gammes de concentrations en cuivre dissous dans l'environnement (Tableau 3).

Dans tous les cas et pour toutes les concentrations en cuivre, plus de 98% du cuivre est lié à la MOD, principalement aux sites de haute affinité. Dans tous les cas, les concentrations de cuivre inorganique et de cuivre libre sont plus importantes à l'amont de Paris (d'un facteur 2 à 4 pour la concentration en cuivre libre). Cela est probablement dû à l'importante complexation du cuivre par la MOD présente à l'aval de l'agglomération.

Bien que ces modélisations ne soient pas totalement représentatives du milieu récepteur, cela démontre pour la première fois que la MOD contenue dans les rejets urbains peut avoir un impact très fort sur la spéciation du cuivre dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine. Ces résultats montrent que la modélisation de la spéciation du cuivre dans eaux de surface sous forte pression urbaine ne devrait pas inclure uniquement la fraction humique de la MOD mais aussi les fractions plus hydrophiles comme celles provenant des effluents traités de station d'épuration.

Tableau 3: distribution des différentes formes de cuivre inorganique et de cuivre complexé à de la MOD dans le milieu récepteur à l'amont et à l'aval de l'agglomération parisienne pour différentes concentrations totales de cuivre à pH 8 et avec des valeurs moyennes de concentrations en sites fixateurs.

C_{Cu} /µg L^{-1}	Amont de Paris					Aval de Paris				
	Cu^{2+} Libre (%)	Cu_{inorg} Total (%)	CuL_1 (%)	CuL_2 (%)	Cu_{org} Total (%)	Cu^{2+} Libre (%)	Cu_{inorg} Total (%)	CuL_1 (%)	CuL_2 (%)	Cu_{org} Total (%)
0.1	1.8E-02	0.5	0.71	97.9	98.6	7E-03	0.20	0.6	98.4	98.9
1	1.9E-02	0.5	0.75	97.8	98.6	7E-03	0.21	0.6	98.3	98.9
10	3.8E-02	1.1	1.49	96.5	98.0	9E-03	0.25	0.7	98.2	98.9

3.4 Caractérisation de l'influence de la MOD sur la biodisponibilité du cuivre

Les valeurs d'$EC50_{TOT}$ exprimées en concentration de cuivre total dissous pour chaque matrice organique étudiée et également en matrice inorganique sont présentées dans la figure 3.

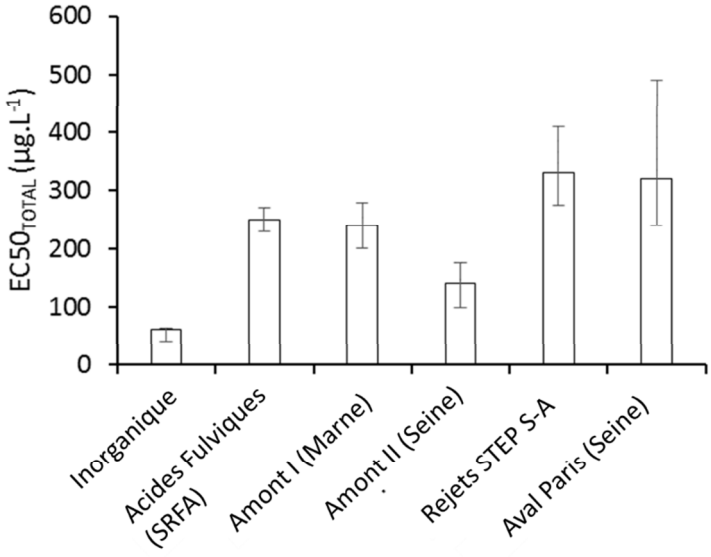


Figure 3 : EC50 exprimées en fonction du cuivre total dissous en matrice inorganique et en présence de différents échantillons de MOD

Les valeurs d'$EC50_{TOT}$ sont systématiquement plus élevées en présence de MOD comparé aux tests effectués en matrice inorganique. En complexant le cuivre, la MOD réduit sa biodisponbilité et il faut donc une concentration en cuivre dissout totale plus élevée (et donc une $EC50_{TOT}$ plus élevée) pour observer le même effet sur les daphnies. Ceci est tout à fait cohérent avec les résultats de la littérature (Markich et al., 2003; Schwartz et al., 2004; De Schamphelaere et al., 2004; DePalma et al., 2011; Trenfield et al., 2011).

Des différences significatives ont été observées selon le type de MOD présente en solution. Les $EC50_{TOT}$ sont plus élevées en présence de MOD provenant de l'aval de Paris ou bien des rejets traités de la STEP Seine-Aval que celles observées en présence de MOD provenant de l'amont de l'agglomération Parisienne, de la Seine en particulier. Les $EC50_{TOT}$ déterminées en présence de MOD de l'amont de Paris sont très proches de celle déterminée en présence de MOD fulvique. Nous pouvons donc observer qu'à concentration identique en MOD, c'est la MOD à caractère hydrophile provenant de la STEP Seine-Aval, la moins aromatique, qui présente l'impact le plus important sur la biodisponibilité du cuivre en la diminuant considérablement. Cela confirme des travaux précédents menées dans l'équipe (Pernet-Coudrier et al., 2008). Nous n'observons aucune relation positive entre l'$EC50_{TOT}$ et l'aromaticité de la MOD (souvent exprimée par le SUVA) contrairement à ce qui a été déjà observé dans des milieux aquatiques peu impactés par l'homme (De Schamphelaere et al., 2004). Comparé à la MOD de l'amont de Paris, la MOD des rejets de STEP et de l'aval de l'agglomération parisienne présentent de plus fortes densités de sites de fortes affinités (L_2) et même de très fortes affinités (L_3) pour les rejets de STEP, qui pourraient être responsable du plus fort pouvoir protecteur joué par cette MOD.

3.5 Impact environnemental

Ces résultats ont un impact environnemental important notamment pour la modélisation de la toxicité des métaux traces dans les systèmes aquatiques sous forte pression anthropique. En effet selon le largement

utilisé modèle du ligand biotique (BLM) qui prédit la toxicité des métaux, la MOD est constituée d'une fraction « active » pour la complexation des métaux tandis qu'une autre fraction demeure « inerte » vis-à-vis de la complexation des métaux. Par conséquent la proportion de MOD active utilisée pour la modélisation a un effet important sur les résultats obtenus. Cette fraction active est censée être composée des acides fulviques et varie entre 40 et 80% du COD (Dwane and Tipping, 1998). Par défaut une valeur de 50% est souvent utilisée (De Schamphelaere et al., 2002; De Schamphelaere et al., 2004). Le SUVA peut également être utilisé pour mieux estimer cette fraction active (Al-Reasi et al., 2012; De Schamphelaere et al., 2004; Kramer et al., 2004; Sanchez-Marin et al., 2010). En effet, ces études ont montré que dans les milieux récepteurs peu anthropisés, le SUVA était un bon indicateur de la capacité de la MOD à complexer les métaux. Cependant, la MOD étudiée lors de ces études est principalement de la MOD hydrophobe (substances humiques) ou de la MOD naturelle peu impactée par les rejets urbains avec des groupements fonctionnels fixateurs de métaux (carboxyliques et phénoliques) qui présentent un SUVA élevé. Une corrélation forte entre le SUVA et la fraction active du COD peut donc raisonnablement s'expliquer dans ce cas-là.
La situation est radicalement différente à l'aval de l'agglomération parisienne. Dans notre étude, nous avons démontré l'importance quantitative jouée par les effluents traités des STEP de l'agglomération. En effet une proportion importante de la MOD à l'aval de Paris est composée de MOD provenant des rejets traités des STEP de de l'agglomération. En outre, il a été montré que la MOD issue des rejets traités de la STEP Seine-Aval présentait une forte capacité à complexer les éléments traces métalliques en dépit d'un très faible SUVA et d'une faible aromaticité. Cette caractéristique suggère que le SUVA n'est probablement pas un outil satisfaisant pour estimer la fraction active de la MOD dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine. Dans ces milieux, il apparait donc que si la MOD peu aromatique d'origine urbaine n'est pas prise en compte par le BLM, la biodisponibilité et la toxicité des ETM peuvent être surestimées.

4. Conclusion et perspectives

La complexation des métaux traces par la MOD dans les milieux aquatiques récepteurs a été modélisée en utilisant une distribution bimodale des sites de complexation tandis que pour les effluents traités de station d'épuration, une distribution trimodale a dû être employée avec l'apparition d'un site complexant de très forte affinité en plus des sites complexants de faible et forte affinités. Cette troisième famille de sites est probablement due aux groupements protéiniques, amines et amides présents dans la fraction hydrophile des effluents de station d'épuration. Même si les concentrations molaires de ces sites complexants de très forte affinité sont faibles, légèrement inférieures à la micromole par litre dans les effluents, ils peuvent avoir un impact environnemental fort dans la mesure où les concentrations en éléments traces métalliques sont significativement plus basses dans les milieux récepteurs aquatiques, de l'ordre de 10^{-10}M à 10^{-7}M.

En périodes de basses eaux, les concentrations en sites complexants mesurées augmente fortement de l'amont à l'aval de l'agglomération parisienne en raison des rejets traités de temps sec des stations d'épuration. En effet, il a été montré que, en seine à l'aval de l'agglomération, près de 60% des sites complexants de forte affinité proviennent des rejets traités de la STEP Seine-Aval. D'après les résultats de la modélisation, le cuivre est presque entièrement lié aux sites de très forte affinité dans les effluents de la STEP Seine-Aval. Dans le milieu récepteur à l'amont de l'agglomération et en basses eaux, les concentrations en cuivre libre sont deux à quatre fois supérieures comparées à celles modélisées à l'aval de l'agglomération. Cette diminution du cuivre libre à la traversée de l'agglomération est due à la MOD fortement complexante issue des rejets de STEP.

En ce qui concerne la biodisponibilité du cuivre, les plus fortes EC50 ont été observées pour la MOD présente dans les rejets de STEP et à l'aval de l'agglomération. Cela suggère que la capacité de la MOD à moduler la biodisponibilité des métaux n'est pas corrélée à son aromaticité (et donc pas à son SUVA). Il s'avère donc que, contrairement à ce qui a été observé dans les milieux peu anthropisés (De Schamphelaere et al., 2004), le SUVA n'est pas un indicateur permettant d'estimer la spéciation et la toxicité des métaux dans les milieux aquatiques sous forte pression urbaine (Matar et al., 2015).

Ces résultats montrent l'influence considérable de la MOD d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux. Il est donc nécessaire de tenir compte de ce type de MOD, et donc de ne pas se limiter à la fraction fulvique de la MOD, pour modéliser la spéciation et la biodisponibilité des éléments traces métalliques dans les milieux récepteurs sous forte pression urbaine.

Un travail en cours porte sur les interactions entre la MOD d'origine urbaine et les particules en suspension dans le milieu récepteur (Thèse Caroline Soares Pereira-Derome). En effet, dans le milieu récepteur, la MOD d'origine urbaine peut s'adsorber sur les particules en suspension et donc modifier la capacité de ces particules en suspension (argiles, oxyhydroxydes notamment) à adsorber les polluants avec donc une influence possible sur la répartition dissous/particulaire des contaminants. Dans ce travail, l'influence de la MOD d'origine urbaine sur la répartition dissous/particulaire des contaminants a été comparée avec celle d'une MOD fulvique. Ce travail, en voie d'achèvement, sera présenté au tout début de la phase 7 du Piren-Seine.

En outre, dans la cadre de la phase 7 du Piren-Seine, une action propose de caractériser la matière organique naturelle (MON) et ses interactions sur le devenir des micropolluants dans le bassin versant de l'Orge, caractérisé par un fort gradient de contamination. Cette action a pour objectif d'identifier les principales sources de contamination, en ciblant des contaminants spécifiques et d'examiner le rôle de la matière organique naturelle dans le devenir des contaminants (transfert et dégradation), en relation avec le contexte hydrologique et pluviométrique et la nature de la MON (MO dissoute, particulaire, sédimentaire).

5. Références bibliographiques

Al-Reasi HA, Scott Smith D, Wood CM (2012) Evaluating the ameliorative effect of natural dissolved organic matter (DOM) quality on copper toxicity to Daphnia magna: improving the BLM. Ecotoxicology 21:524–537

Buffle J (1988) Complexation reactions in aquatic system: an analytical approach. Ellis Horwood, New York, p 692

Campbell PGC (1995) Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model. In: Tessier A, Turner DR (eds) Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. Wiley, Chichester, Grande-Bretagne, pp 45–102

De Schamphelaere KAC, Heijerick DG, Janssen CR (2002) Refinement and field validation of a biotic ligand model predicting acute copper toxicity to Daphnia magna. Comp Biochem Physiol C-Toxicol Pharmacol 133

De Schamphelaere KAC, Vasconcelos FM, Tack FMG, Allen HE, Janssen CR (2004) Effect of dissolved organic matter source on acute copper toxicity to Daphnia magna. Environ Toxicol Chem 23:1248–1255

DePalma SGS, Arnold WR, McGeer JC, Dixon DG, Smith DS (2011) Effects of dissolved organic matter and reduced sulphur on copper bioavailability in coastal marine environments. Ecotoxicol Environ Saf 74:230–237

Dwane GC, Tipping E (1998) Testing a humic speciation model by titration of copper-amended natural waters. Environ Int 24:609–616

Kramer KJM, Jak RG, van Hattum B, Hooftman RN, Zwolsman JJG (2004) Copper toxicity in relation to surface water-dissolved organic matter: biological effects to Daphnia magna. Environ Toxicol Chem 23

Louis Y, Pernet-Coudrier B et Varrault G (2014) Implications of effluent organic matter and its hydrophilic fraction on zinc(II) complexation in rivers under strong urban pressure: Aromaticity as an inaccurate indicator of DOM-metal binding, Science of the Total Environment, 490, 830-837, 2014

Markich SJ, Brown PL, Jeffree RA, Lim RP (2003) The effects of pH and dissolved organic carbon on the toxicity of cadmium and copper to a freshwater bivalve: further support for the extended free ion activity model. Arch Environ Contam Toxicol 45:479–491

Martin-Mousset B, Croue JP, Lefebvre E, Legube B (1997) Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. Water Res 31:541–553

Matar, Z (2012) Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés, Thèse Université Paris-Est, 258p.

Matar Z, Soares Pereira C , Chebbo G, Uher E, Troupel M, Boudahmane L, Saad M, Gourlay-France C, Rocher V, Varrault G, (2015) Influence of effluent organic matter on copper speciation and bioavailability in rivers under strong urban pressure, Environmental Science and Pollution Research (sous presse)

McDonald S, Bishop AG, Prenzler PD, Robards K (2004) Analytical chemistry of freshwater humic substances. Anal Chim Acta 527:105–124

Muresan B, Pernet-Coudrier B, Cossa D and Varrault G (2011) Measurement and modelling of mercury complexation by dissolved organic matter isolates from freshwater and effluents of a major wastewater treatment plant, Applied Geochemistry, 26(12), 2057-2063

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, Thèse Université Paris-Est, 292p

Pernet-Coudrier B, Companys E, Galceran J, Morey M, Mouchel J-M, Puy J, Ruiz N and Varrault G (2011) Pb-binding to various Dissolved Organic Matter in urban aquatic systems: key role of the most hydrophilic fraction, Geochimica et Cosmochimica Acta, 75-4001-4019

Pernet-Coudrier B, Varrault G, Saad M, Croué J-P, Dignac M-F, Mouchel J-M (2011b). Characterization of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures, Biogeochemistry, 106:89–106

Sanchez-Marin P, Santos-Echeandia J, Nieto-Cid M, Anton Alvarez-Salgado X, Beiras R (2010) Effect of dissolved organic matter (DOM) of contrasting origins on Cu and Pb speciation and toxicity to Paracentrotus lividus larvae. Aquat Toxicol 96

Sarathy V, Allen HE (2005) Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent. Ecotoxicol Environ Saf 61:337–344

Schwartz ML, Curtis PJ, Playle RC (2004) Influence of natural organic matter source on acute copper, lead, and cadmium toxicity to rainbow trout (Oncorhynchus mykiss). Environ Toxicol Chem 23: 2889–2899

Servais P, **Barillier A, Garnier J**, (1995) Determination of the biodegradable fraction of dissolved and particulate organic carbon in waters. Annales de Limnologie, 1995, 31(1) : 75-80

Tessier A, and Turner DR (1995) Metal speciation and bioavailability in aquatic systems, 679p., ed. B.J.a.V.L.H. P., John Wiley & sons: Chichester

Thurman EM, Malcolm RL (1981) Preparative isolation of aquatic humic substances. Environ Sci Technol 15:463–466

Town RM, Filella M (2000) A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters. Aquat Sci 62:252–295

Trenfield MA, McDonald S, Kovacs K, Lesher EK, Pringle JM, Markich SJ, Ng JC, Noller B, Brown PL, van Dam RA (2011) Dissolved organic carbon reduces uranium bioavailability and toxicity. 1. Characterization of an aquatic fulvic acid and its complexation with uranium VI. Environ Sci Technol 45:3075–3081

Apports croisés des mesures hautes fréquence pour le monitoring de la qualité de l'eau, le calcul d'indicateurs de métabolisme et la modélisation du fonctionnement trophique de la Seine à l'aval de Paris[1]

Groleau Alexis[1*], Escoffier Nicolas[1], Vilmin Lauriane[2], Auge Anthony[1], Bensoussan Nathaniel[2], Poulin Michel[2], Rocher Vincent[4], Metivier François[1], Flipo Nicolas[2]

[1] Laboratoire de Géochimie des Eaux. Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, IPGP, UMR 7154, CNRS, F-75205 Paris, France.
[2] Centre de Géosciences. Systèmes Hydrologiques et Réservoirs. Mines ParisTech. 35, rue Saint-Honoré. 77305 Fontainebleau
[3] IPSO FACTO. Pôle Océanologie et Limnologie. 4, rue de Tilsit, F-13006 Marseille. www.ips-o.fr
[4] SIAAP - Direction du Développement et de la Prospective. 82 avenue Kléber - 92700 – Colombes

[*]groleau@ipgp.fr

Sommaire

1 Introduction et objectifs du bloc BHR 130
2 Fonctionnement du réseau de mesure CarboSeine 132
3 Présentation synthétique de la série temporelle sur 5 ans à la station Bougival 150
4 Le métabolisme de la Seine 153
5 La mesure haute fréquence et la simulation associée du phosphore dissous a l'aval de Paris 161
6 Conclusions et perspectives 166
7 Références 169

1 Introduction et objectifs

Ces travaux visaient à mettre en place un système d'observation des paramètres de qualité de l'eau en suivant une nouvelle approche. L'enjeu principal était de parvenir à installer un réseau de stations automatisées mesurant à fréquence quinze minutes un ensemble de descripteurs de l'état écologique du fleuve à l'aval de Paris. Le développement de ce type de réseau de mesures à haute fréquence constituait un chalenge technologique et scientifique pour lequel la phase 6 a servi d'étape de test, d'endurance, d'amélioration constante, et de validation de cet outil d'un nouveau genre.

[1] En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :
Groleau A. et al. (2016) – Apports croisés des mesures hautes fréquence pour le monitoring de la qualité de l'eau, le calcul d'indicateurs de métabolisme et la modélisation du fonctionnement trophique de la Seine à l'aval de Paris. Dans « Biogéochimie de l'axe fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

Ce travail a bénéficié du soutien de la Région Ile de France, avec le DIM R2DS, qui a financé le projet CarboSeine. Ce projet a permis l'investissement du cout matériel très important nécessaire à la conception et à la construction du réseau de mesure. Un partenariat technologique avec la société Nke Instrumentation, très actif grâce à la bourse de thèse CIFRE de Nicolas Escoffier, a constitué une clé de voute de la réussite du projet. En parallèle, la bourse de thèse de Lauriane Vilmin, financée par le projet CarboSeine a fourni un appui scientifique essentiel destinée à l'utilisation de ces données pour améliorer certains modules du modèle ProSe, outil de simulation développé depuis de nombreuses années par les équipes du Piren. La collaboration opérationnelle avec les équipes de la DDP du SIAAP a rendu possible l'installation, l'investissement complémentaire, et la maintenance, de l'ensemble des capteurs et des stations. Le PIREN-Seine a financé l'intégralité du fonctionnement nécessaire à assurer le suivi de ces plateformes de mesures.

En plus de la tâche relativement lourde de mise en place du réseau de mesures, plusieurs objectifs scientifiques avaient été fixés. Le présent rapport de synthèse reprend chacun des résultats obtenus pour les différents domaines scientifiques qui ont été abordés.

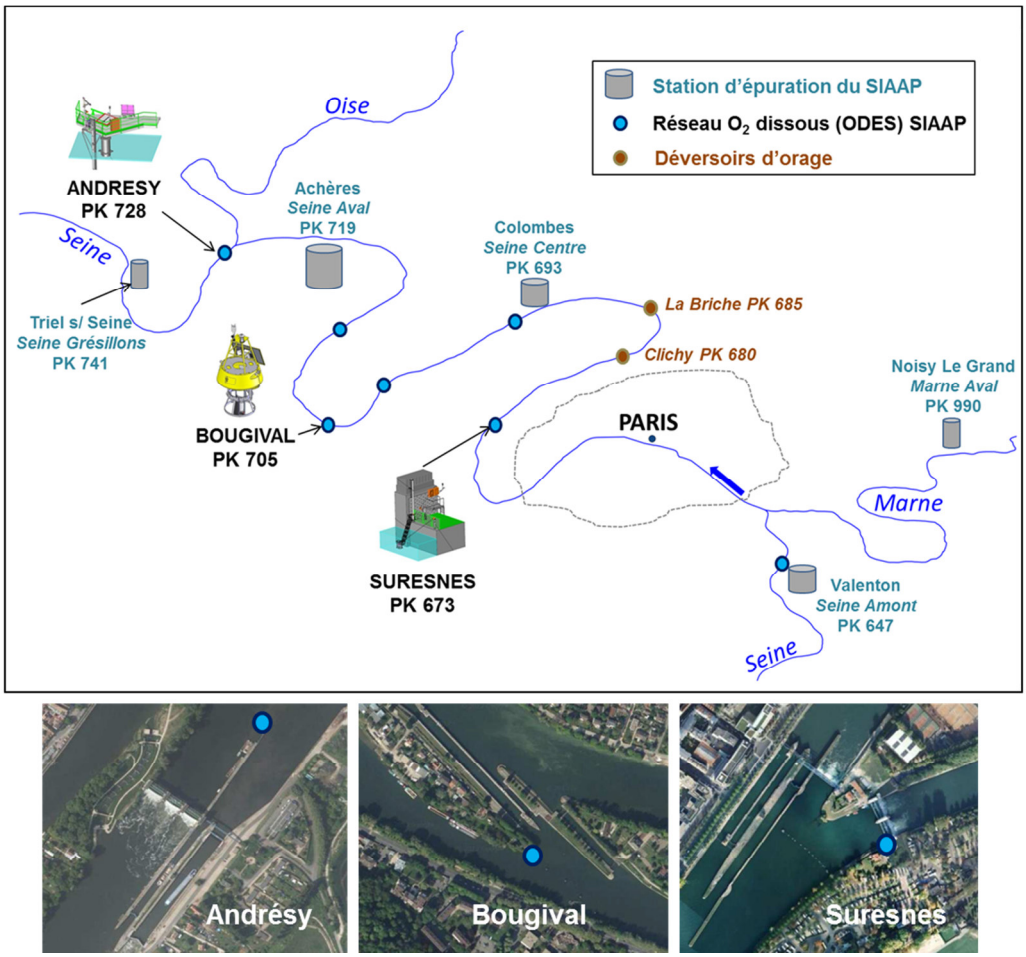
En premier lieu, un rappel de l'architecture matérielle et de l'implantation géographique est présenté. Il s'accompagne d'un bilan d'exploitation du réseau, des méthodologies de contrôle de qualité des mesures, et des taux de couverture obtenus sur 4 ans. La conception de l'outil de réception des données, de mise en base, de qualification et de visualisation est synthétisée.

Une seconde partie s'adresse aux efforts menés sur la mesure de la chlorophylle-a par sonde fluorimétrique. La difficulté fut de valider les données de fluorescence comme estimateur robuste des biomasses des différentes classes d'algues présentes dans l'écosystème, sur le plan qualitatif et quantitatif. Les résultats repris dans ce rapport validant cette action, témoignent de l'efficacité de cette technologie. Mais plus encore, ils prouvent l'aspect indispensable de différencier les classes d'algues responsables des efflorescences phytoplanctoniques. L'une des conséquences de ces mesures a été de modifier la paramétrisation du modèle ProSe pour la représentation de la biomasse chlorophyllienne. Cet aspect est décrit en détail dans Vilmin et al, 2016.

Une synthèse de la chronique de données acquise sur 5 ans est présentée dans la partie 3. Celle-ci permet de visualiser à la fois le très bon fonctionnement de l'outil CarboSeine, et également de visualiser les variations interannuelles qui affectent l'écosystème Seine à l'aval immédiat de l'agglomération Parisienne.

L'association des données haute fréquence d'oxygène dissous et de chorophylle-a visait la quantification du métabolisme de l'écosystème Seine, de l'échelle journalière à l'échelle annuelle. Une quatrième partie présente donc les connaissances nouvelles issues de l'analyse des données haute fréquence pour caractériser la variabilité de ce métabolisme. Les épisodes d'autotrophie et d'hétérotrophie sont décrits, les facteurs de contrôles sont discutés. Cet aspect est une finalisation principale de la mise en place du réseau de mesure CarboSeine. La synergie entre ces estimations journalières du métabolisme, et la simulation au pas de temps horaire du modèle ProSe de l'oxygène dissous, a également conduit à améliorer la représentation de ce paramètre. Comme pour la chlorophylle, les détails de ces résultats figurent dans le rapport Vilmin et al, 2016.

La cinquième et dernière partie décrit spécifiquement les apports de la mesure HF du phosphore dissous. L'ensemble des séries temporelles acquises pendant cette phase 6 renseigne sur la forte variabilité de ce paramètre dans la Seine à l'aval de Paris. Les forçages qui agissent sur les concentrations de ce descripteur des apports anthropiques vers le fleuve sont identifiés. Plus encore que d'autres observables de la qualité de l'eau, il est montré que l'analyse de l'évolution du phosphore à haute fréquence requiert une mise en relation étroite entre mesures et simulations.



Figures 1 et 2 : Localisation des stations de mesures CarboSeine à l'aval de Paris et principaux ouvrages de traitements des eaux du SIAAP (projection WGS84).

2 Fonctionnement du réseau de mesure CarboSeine

2.1 Bilan du déploiement du réseau et des améliorations sur 4 ans

2.1.1 Dispositif instrumental

Une station instrumentée CarboSeine est un système automatisé permettant la mesure de neuf paramètres physico-chimiques et biologiques en Seine ainsi que la collecte de six paramètres météorologiques (Figure 3). Le système est piloté par l'automate de commande central ABIN développé par la société Nke Instrumentation. Ce dernier assure le contrôle des cycles de mesures, leur stockage puis transmission des fichiers correspondants vers un serveur d'exploitation, via un modem GSM/GPRS. L'ensemble du système de commande et d'exploitation est intégré dans une armoire industrielle. Le système est alimenté par le réseau 220 VAC (à Suresnes et Bougival) ou par un panneau solaire (à Andrésy).

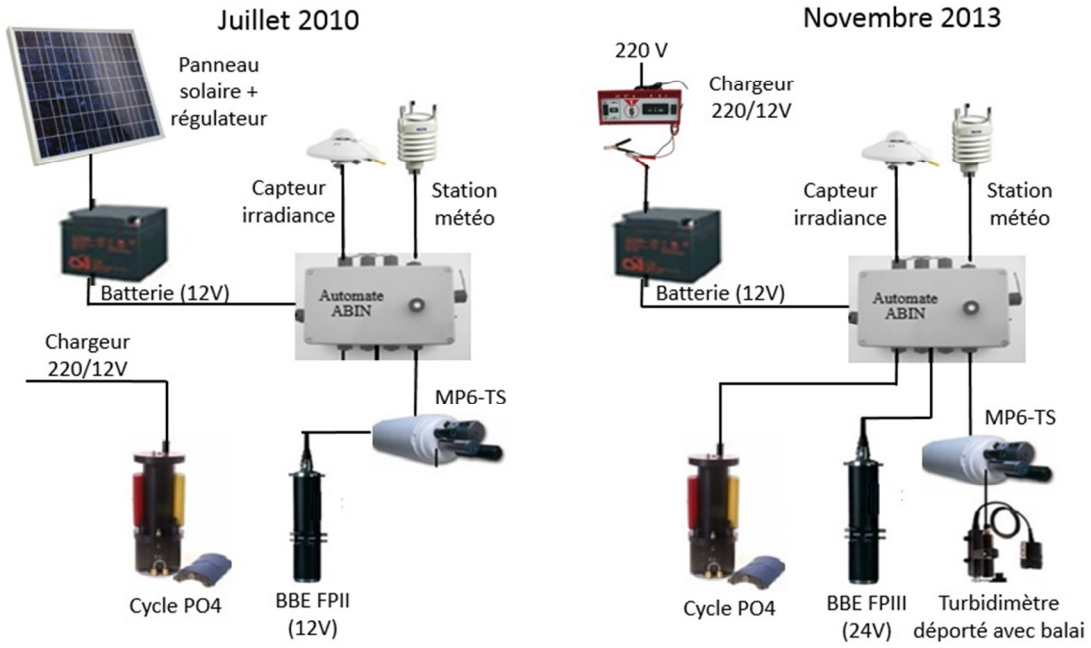


Figure 2 : Synopsis du dispositif instrumental d'une station de mesure CarboSeine et évolutions matérielles entre le début et la fin du projet (2010-2014).

A chaque station, un panier instrumenté intègre plusieurs sondes immergées (Tableau 1) :

Tableau 1 : Capteurs employés pour la mesure in situ des paramètres physico-chimiques, biologiques et météorologiques

Paramètre(s)	Type de capteur	Marque / modèle
C/T/D/Tbd/OD/pH	Multi-paramètres	Mp6-TS (Nke Instrumentation, France)
Chl*a* totale et associée à 4 groupes phytoplanctoniques	Spectrofluorimètre	FP-II ou FP-III (bbe Moldaenke, GmbH, Allemagne)
PRS (PO_4^{3-})	Analyseur colorimétrique	Cycle P (Wetlabs, Etats-Unis)
T° air, P°, vent, humidité, précipitations	Paramètres météorologiques	WXT-510 (Vaisala, s.a.s., France)
Irradiance	Pyranomètre	CMP-11 (Kipp & Zonen, Pays-Bas)

En fonctionnement nominal, chaque station de mesure acquiert les différents paramètres aquatiques et climatiques à la fréquence de 15 min, exception faite du capteur Cycle P qui établit une mesure toutes les 2 à 4 heures selon la configuration établie. L'automate central intègre chaque résultat de mesure au sein d'un fichier ASCII horodaté pour chaque intervalle à la date du jour de mesure et à l'heure exprimée en temps universel coordonné (UTC). Les fichiers de mesures sont transmis toutes les 2 heures vers la base de données développée dans le cadre du projet CarboSeine (cf 2.3, 2.4, 2.5).

En mode maintenance, chaque station est de plus paramétrable (fréquence de mesures, de transmission etc…) via une liaison radio ou filaire directe et le chargement de fichiers de configuration ou l'emploi de lignes de commande spécifiques.

De par l'importante navigation que subit la Seine, les stations de mesures ne sont pas déployées au milieu du fleuve mais attenantes à des ouvrages préexistants, tel que précisé précédemment. L'hétérogénéité des sites d'installation a donc conduit à utiliser deux types différents d'infrastructure de support aux capteurs de mesure. Ces choix ont été motivés d'une part, par les contraintes logistiques locales propres à chaque site et d'autre part, par l'évolution des spécifications techniques liée au retour d'expérience de début de projet.

Système flottant

La station de Bougival est la première station à avoir été déployée au cours du projet CarboSeine. Son installation a été réalisée en Juillet 2010 avec le concours des services de la Direction Départementale de la Prospective (DDP) du SIAAP. Le retour d'expérience obtenu sur ce site pilote du projet a par ailleurs motivé nombre d'évolutions techniques et structurelles pour les stations plus récentes de Suresnes et d'Andrésy.

De par sa mise en place dès juillet 2010, c'est sur cette station que repose l'essentiel du travail de Recherche mené à partir de septembre 2010. Le descriptif des autres stations est toutefois réalisé ci-après car leur installation et qualification en Seine constituait un livrable attendu. La Figure 3 présente les caractéristiques techniques de la station instrumentée.

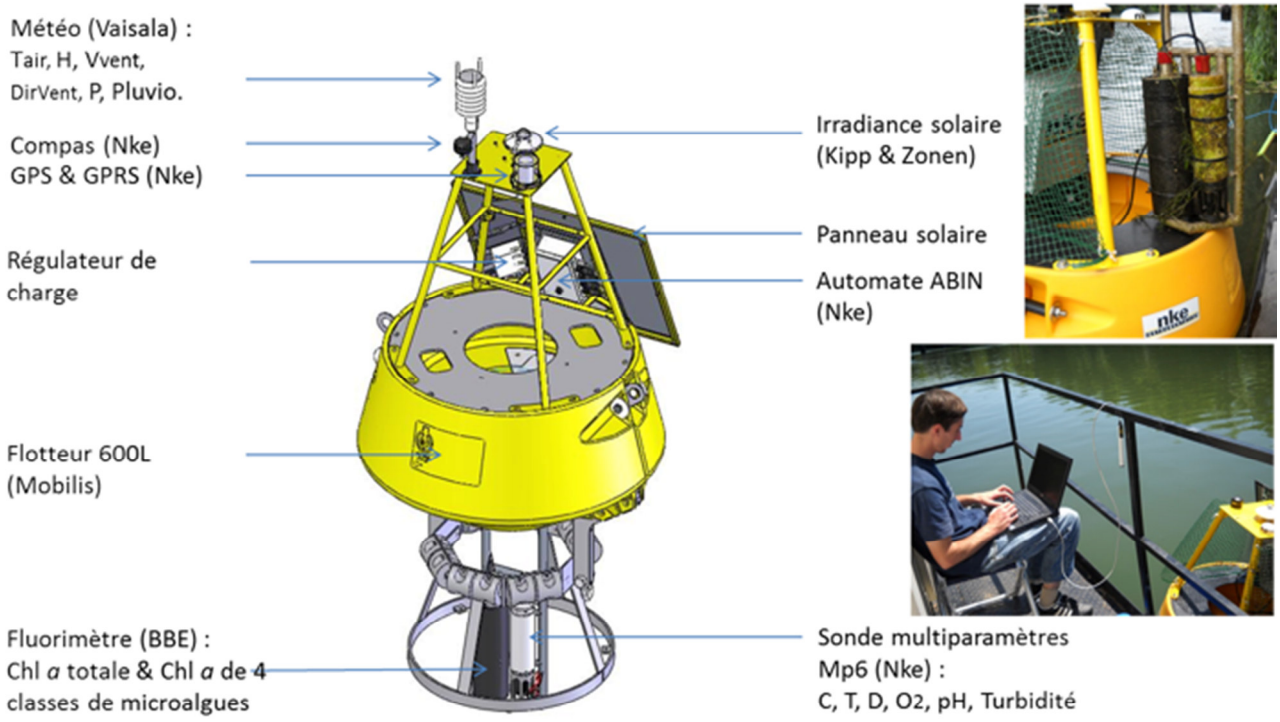


Figure 3 : Dispositif instrumental de la station de Bougival.

L'ensemble du système repose sur un flotteur Mobilis DB200 dont le poids seul est de 125 kg, et qui est arrimé à un ponton propriété du SIAAP. L'autonomie énergétique est assurée par un panneau solaire

SOLARA (Centrosolar Gmbh, Allemagne) de 68 W. L'énergie accumulée est régulée et adéquatement distribuée à une batterie 12 Volts de 33 Ah par l'intermédiaire d'un régulateur de charge/décharge. La partie supérieure émergée accueille le panneau photovoltaïque, régulateur, batterie et coffret Automate ainsi que la station météo WXT 510, le capteur d'Irradiance CMP 11 et les compas et GPS développés par la société Nke. La partie inférieure immergée supporte, au moyen d'un châssis en métal armé, la sonde multiparamètres Mp6 et le spectrofluorimètre Fluoroprobe II. Ces deux capteurs réalisent leurs mesures à une profondeur de 80 cm. En début de projet, le capteur Cycle P n'était pas directement interfacé avec l'automate de la station et réalisait ses acquisitions en parallèle, supporté par une potence installée en parallèle sur le ponton. Suite aux évolutions techniques du projet, le capteur a été interfacé sur la station en novembre 2013. De même, la station de Bougival a fonctionné sur panneau solaire du 01/07/10 au 20/11/13 avant d'être raccordée au réseau 220 VAC.

Le caractère pilote du site de Bougival a par ailleurs permis de déployer et tester deux nouveaux capteurs ; une sonde de mesure de carbone organique total et dissous (TOC/DOC) (Spectrolyser, S : :CAN) et un capteur granulométrique laser (LISST, Sequoïa Instruments). Le travail d'expertise a notamment été réalisé dans le cadre d'un stage d'étude accueilli au SIAAP (Schutz, 2012).

Systèmes à treuil

La station d'Andrésy a été installée début Mai 2012 avec le concours de Nke Instrumentation et des services techniques de VNF. De par son implantation sur le quai à 200 mètres à l'amont de l'ouvrage barrage/écluse géré par VNF (PK 728.7), cette station se distingue de celle en place à Bougival par une évolution structurelle qui implique le remplacement du flotteur par une structure « à treuil ». En termes d'instrumentation, on retrouve les capteurs déjà en place sur la station de Bougival. Les principales évolutions techniques concernent l'interfaçage du capteur Cycle P (Wetlabs) avec l'automate Abin ainsi que d'un spectrofluorimètre bbe désormais de 3e génération (FP-III) alimenté en 24 volts. Par rapport à la station de Bougival, les sondes Mp6 et FP-III sont positionnées à l'horizontale dans le sens du courant afin de réduire le dépôt de matières en suspension (MES) sur les optiques de mesure. De plus, le capteur de turbidité intégré dans la sonde multi-paramètres Mp6 inclut également un dispositif anti-fouling par essuie-glace (Zebratech), jugé indispensable d'après la mauvaise qualité des résultats obtenus à Bougival. La station est alimentée via deux panneaux solaires SOLARA (Centrosolar Gmbh, Allemagne) de 50 W (chacun) dont la tension est régulée et couplée à une batterie 12V. Le descriptif structurel et technique de la station est résumé sur la Figure 4.

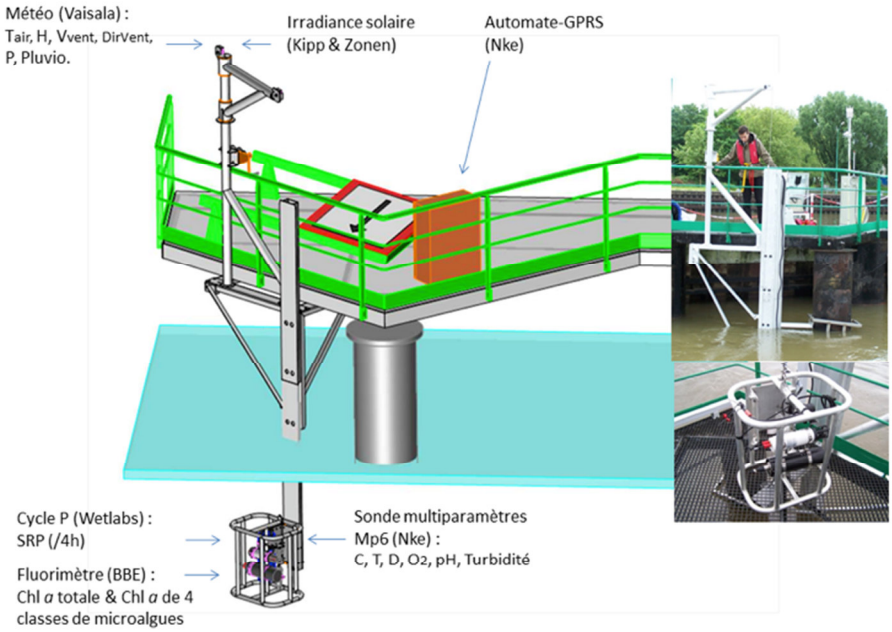


Figure 4 : Dispositif instrumental de la station d'Andrésy.

La station de Suresnes a été installée début Juin 2012 avec le concours de Nke Instrumentation et des services techniques de la DDP du SIAAP. Située 10 mètres en amont du seuil de barrage VNF, cette station repose également sur une structure mécanique « à quai » fixée sur la pile du barrage et impliquant l'utilisation d'un système de treuil pour l'immersion/émersion des capteurs de mesures. A Suresnes, le panier de sondes est déporté dans le courant de la Seine via un bras en acier galvanisé lui-même guidé par un mât solidaire de la pile de pont du barrage. Contemporaine de la station d'Andrésy, elle en comporte exactement les mêmes spécifications techniques qu'exposées précédemment, à la différence de l'alimentation énergétique directement pourvue par le secteur (220 VAC). L'ensemble de ces caractéristiques est détaillé dans la Figure 5.

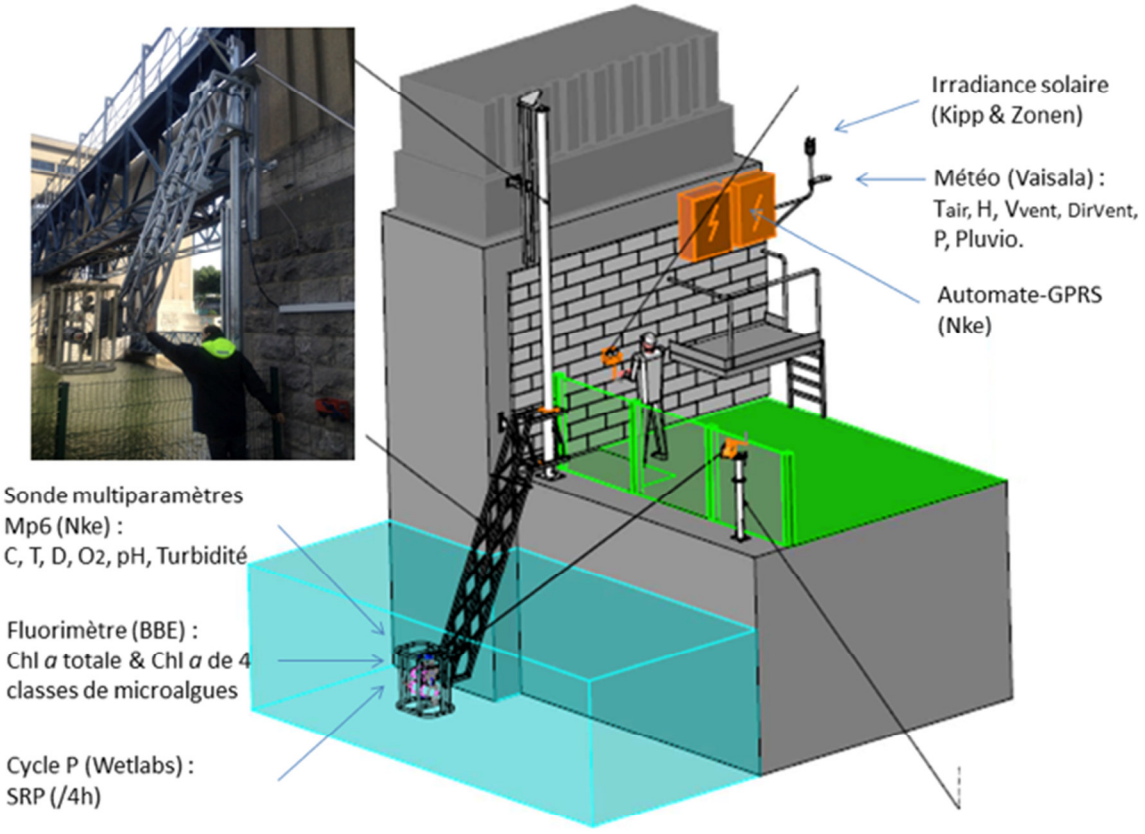


Figure 5 : Dispositif instrumental de la station de Suresnes.

2.2 Définition des protocoles de métrologie pour l'ensemble des capteurs

La maintenance et la supervision d'un tel réseau instrumenté suscitent des contraintes logistiques, techniques et humaines considérables afin de fiabiliser les mesures obtenues, depuis leur acquisition in situ jusqu'à leur intégration au sein du serveur de données dédié et leur mise à disposition finale vers l'utilisateur/opérateur.

L'un des points cruciaux concerne l'encrassement rapide des capteurs lié à la turbidité du milieu mais également au fouling associé à certains organismes vivants, ou objets flottants plus ou moins identifiés. En dehors d'un système d'auto-nettoyage, une fréquence d'intervention hebdomadaire paraît optimale afin de réaliser le nettoyage des différents capteurs et d'assurer la qualité des mesures. Toutefois une fréquence d'intervention a été définie à 3 semaines comme compromis acceptable entre qualité métrologique et contrainte logistique.

De fait, concernant la partie Acquisition in situ, la maintenance du réseau CarboSeine ainsi que la validation des données associées a été réalisée en étroite collaboration avec les services de la DDP du SIAAP. Ce fructueux travail a abouti à la rédaction conjointe d'un guide technique du réseau CarboSeine qui, pour chaque station de mesures, décrit les procédures de maintenance, de calibration et de qualification métrologique des données ainsi que les outils techniques associés. Représentant à ce jour un volume de 112 pages ce document n'a pas à vocation à figurer en intégralité dans le présent manuscrit. Sont ainsi reprises ici les principales procédures de calibration associées aux paramètres d'intérêt de ce travail.

Par ailleurs, l'effort conjoint de validation métrologique des capteurs de la station de Bougival réalisé en début de projet avec les équipes du SIAAP a été valorisé au sein d'un article publié dans la revue « Techniques, Science et Méthodes » (Rocher et al., 2012). Cet article, présente les résultats des campagnes de validation métrologique menées au cours de l'année 2011. Les résultats qui sont présentés dans cet article ont été depuis confortés, mais aussi améliorés avec la poursuite des acquisitions. Ainsi dans le cas de la Chla, l'expertise associée aux calibrations a été acquise ultérieurement avec le travail mené dans le cadre de la thèse de Nicolas Escoffier (Escoffier, 2014 ; Escoffier *et al.,* 2015).

2.2.1 Paramètres physico-chimiques classiques

La métrologie de la sonde multiparamètres Mp6 est réalisée à la fois par des mesures contradictoires in situ et par des analyses en laboratoire suite à prélèvements sur site. L'ensemble des mesures in situ contradictoires sont réalisées avec une sonde multi-paramètres (multi 350i, Set WTW) préalablement calibrée sur site à chaque intervention. Cette sonde permet de contrôler les valeurs de Température (°C), Conductance spécifique (conductivité exprimée à la température de référence de 25°C avec facteur de compensation non linéaire de 2,1%/°C, notée C25 en µS/cm), Oxygène dissous (% sat. & mg.L-1) et pH.

Oxygène dissous

La mesure d'oxygène dissous repose sur l'utilisation d'optodes (Serie 4830, Anderaa Instruments, Norvège). L'optode est un capteur basé sur l'utilisation d'une membrane contenant un fluorophore spécifique de l'oxygène dissous. L'oxygène dissous diffuse depuis l'eau vers la membrane, la concentration de celui-ci dans la membrane est en équilibre permanent avec l'eau environnante. Une photodiode mono-longueur d'onde située à l'intérieur du capteur réalise une excitation du fluorophore qui ré-émet, avec un décalage temporel proportionnel (lifetime decay), une quantité de fluorescence proportionnelle à la concentration de l'oxygène dissous dans l'eau. La fluorescence ré-emise est mesurée par photodiode à l'intérieur du capteur. L'optode est donc un capteur à diffusion passive, dans lequel la partie optique est totalement séparée du milieu extérieur.

Avant déploiement, chaque capteur est calibré en laboratoire dans de l'eau distillée saturée en O_2 (100 %) ainsi que dans une solution de sulfite de sodium à 10g.L^{-1} (0% de saturation).

Les enregistrements d'oxygène dissous réalisés en Seine par la sonde Mp6 sont confrontés aux mesures in situ synchrones de la sonde WTW ainsi qu'aux résultats d'analyses des concentrations en oxygène dissous obtenus en laboratoire suite à prélèvements sur site. La teneur en O_2 est déterminée en triplicats par la méthode colorimétrique de Winkler (Winkler, 1888 ; Grasshof, 1983). Sur triplicats d'échantillons d'eau brute, la reproductibilité est comprise entre 1 et 3%. Les résultats de métrologie obtenus pendant les années 2011-2012 à Bougival sont présentés Figure 6.

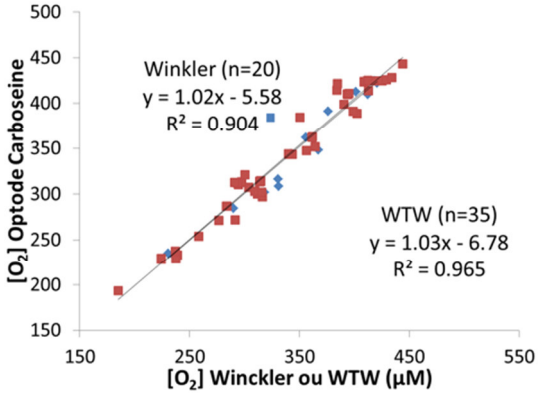


Figure 6 : Métrologie de l'O2 mesuré par optode CarboSeine de Bougival en 2011 – 2012 en fonction des mesures WTW (en rouge) et analyses Winkler (en bleu).

Les corrélations obtenues avec les résultats des analyses et mesures contradictoires confirment la qualité des enregistrements effectués pour ce paramètre, central pour le monitoring de la Seine, et pour les calculs de métabolisme.

pH

Le pH est mesuré de manière classique par différence de potentiel avec une électrode combinée verre/référence. Le capteur est débrochable.

La métrologie du capteur pH intégré dans la sonde Mp6 est réalisée par comparaison avec les mesures in situ synchrones de la sonde WTW mais également par des contrôles ex situ en solutions tampon de référence pH (4, 7 et 9 ; Hanna Instrument Inc.). La valeur absolue de l'écart moyen observé entre les mesures in situ CarboSeine et les mesures de référence est de 0,12 +/- 0,11 unité pH. Ainsi la valeur du pH en Seine mesurée par la sonde Mp6 est à considérer avec une incertitude maximum de +/- 0,1 unité pH. En revanche les variations relatives s'apprécient avec une précision de +/- 0,05 unité pH.

A Bougival, ce constat n'a été vrai que pendant la première année d'acquisition, de Juillet 2010 à Juin 2011. Après cela, un défaut électrique dans le dispositif instrumental a compromis les enregistrements de pH en altérant la retranscription du signal brut (différence de potentiel) de l'électrode et donc sa valeur ajustée.

Conductivité

La conductivité se mesure classiquement à l'aide de deux électrodes plongée dans la solution. Le système est soumis à un champ électrique qui va mettre en mouvement les ions en solution entre les deux électrodes, dont les constantes de cellule en graphite permettent de déterminer la résistivité, puis son inverse qui constitue la conductivité. Les enregistrements de conductivité (brute) de la station Carboseine ont été confrontés aux mesures correspondantes synchrones réalisées avec la sonde WTW. La fiabilité des mesures a également été vérifiée par immersion du capteur en solutions de référence 1413 µS/cm (Mettler Toledo, Gmbh). Les mesures CarboSeine correspondent à la conductivité brute (exprimée en mS/cm), celles-ci ont préalablement été converties en conductance spécifique (i.e., rapportée à la température de référence de 25°C avec facteur de compensation non linéaire de 2,1%/°C, notée C25 et exprimée en µS.cm-1).

Turbidité

La mesure de turbidité est réalisée, au sein de la Mp6, par un capteur néphélométrique. Après excitation à 880 nm, le capteur mesure la quantité de rayonnement dévié dans une fenêtre d'interrogation de 5 cm et selon un angle compris entre 15 et 150°. La mesure du capteur Seapoint est exprimée en Nephelometric Turbidity Unit (NTU, norme EPA 180.1) selon une gamme 0-500 NTU.

La calibration du capteur a été réalisée en laboratoire à partir d'une gamme de calibration standard de Formazine (Hach Lange) 0-500 NTU (norme ISO 7027), la valeur 0 étant obtenue par mesure en eau distillée.

Les données de turbidité CarboSeine de la station de Bougival ont été confrontées aux mesures in situ parallèles d'un capteur de turbidité Hach Lange, propriété de la DDP du SIAAP. Le retour d'expérience associé à ces contrôles n'a pas permis de valider les données acquises en l'état par le capteur de turbidité Seapoint. Ce capteur a en effet montré une trop grande sensibilité à l'encrassement avec 2 types de réponses indésirables engendrées. D'une part, la forte turbidité observée dans le fleuve en période de forts débits (i.e., > 600 $m^3.s^{-1}$) en automne-hiver induit l'obstruction des optiques et une baisse artificielle des valeurs mesurées. D'autre part, nous avons observé, durant une efflorescence printanière, une surestimation des valeurs mesurées par diffraction du signal lumineux sur les parois siliceuses de la logette dans laquelle se développent ces micro-algues. Ces observations réalisées sur la station pilote de Bougival ont conduit à anticiper l'installation d'un système antifouling par balayage des optiques (Zebratech Inc.) sur les capteurs turbidité des stations plus récentes de Suresnes et Andrésy.

Chlorophylle-a et discrimination des communautés phytoplanctoniques

Ce paramètre a constitué une partie très importante de la thèse de Nicolas Escoffier (Escoffier, 2014).

2.2.2 Classeur de suivi métrologique

Les mesures et prélèvements décrits ci-dessus sont tous réalisés de manière synchrone avec les heures de mesure des stations Carboseine et notés sur une feuille de terrain dédiée. L'ensemble de ces informations (résultats de calibration, heures et nature des contrôles in situ, ex situ et prélèvements) est par la suite consigné dans un classeur de suivi du projet. Ce document, sous la forme d'un tableur, permet de synthétiser les données décrites ci-dessus mais également les pannes et interventions matériels pour chaque station instrumentée ainsi que les résultats des analyses réalisées en Laboratoire suite aux prélèvements sur le terrain. Ces résultats sont ainsi comparés avec les données des capteurs Carboseine in situ afin d'éprouver leur bon fonctionnement, d'établir un retour d'expérience le plus précis et rigoureux possible voire de corriger toute dérive de mesure éventuellement constatée. Ce document est indispensable dans la mesure où il permet de connaitre très rapidement l'historique des interventions effectuées sur chaque station CarboSeine et de mettre à jour régulièrement le guide technique lorsque des problèmes sont identifiés. Le classeur de suivi doit à terme être intégré à l'Interface Homme Machine (IHM) STARTmel de manière à ce que chaque opérateur en charge de la maintenance du réseau puisse interactivement le compléter en ligne. Actuellement, il est stocké à jour et consultable sur la plateforme de partage de document type Tableur Google Drive.

2.3 Principes et étapes du développement de l'Interface STARTmel

L'ensemble de tous les paramètres environnementaux mais également techniques et opérationnels mesurés par chaque station CarboSeine représente un total de 42 variables qui, mesurés chaque 15 min (exception faite des mesures de phosphate réalisées toutes les 4 heures) constitue un flux de données considérable. Un des enjeux majeurs du projet CarboSeine a ainsi été de disposer d'un outil robuste de mise en base de ces données. Le logiciel STARTmel (Systèmes Temps réel d'Archivage, de Représentation et de Traitement de

données reçues par messagerie électronique) a été développé en Open Source par Jean Christophe Hautbois (SIRET : 435 213 301 00037) un développeur indépendant afin de gérer la base de données obtenue et de la rendre accessible via un site internet sécurisé.

Les variables mesurées et intégrées par chaque automate sont transmises par mail toutes les 2 heures, via le service SMTP de l'opérateur Orange, vers un serveur dédié hébergé par la compagnie OVH. Le détail de cette chaîne de transmission est donné sur la Figure 7

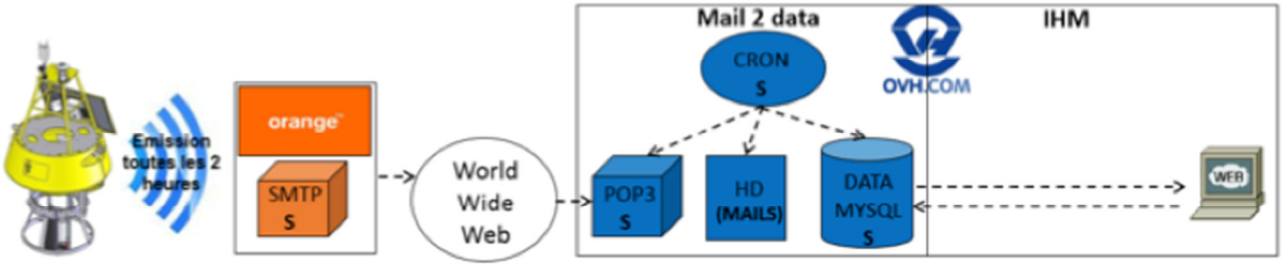


Figure 7 : Système de réception et mise en base des données.

Après acheminement des mails selon un protocole POP3, ceux-ci sont lus et mis en base par le service CRON. Ce service interroge chaque minute les nouveaux mails réceptionnés dans la boite de réception POP3. Chaque mail est analysé par un script « Mail 2 data » qui sépare les différents éléments contenus. Enfin, un service MYSQL permet d'incrémenter et de gérer cette base de données en différenciant mails, pièces jointes, stations et capteurs suivant leurs numéros d'identification (ID) respectifs et caractéristiques de chaque station. Une fonctionnalité complémentaire de l'interface permet également de réinjecter des données a posteriori dans la base suite par exemple aux déploiements autonomes de certains capteurs.

Initialement hébergé à l'IPGP, le serveur utilisé depuis 2011 a fini par montrer en 2013 un certain nombre de limitations techniques (capacité et vitesse de traitement, administration restrictive, black-listing récurrent du SMTP d'Orange). Celles-ci parasitant la transmission des données et le fonctionnement de STARTmel, il a été décidé de migrer vers l'opérateur privé OVH. Depuis le 22 janvier 2014, date de basculement de l'émission des données vers le serveur OVH, le système a retrouvé sa capacité de fonctionnement nominale.

En cas de problème avec le serveur, les données des stations CarboSeine sont par ailleurs toujours accessibles via l'opérateur Orange puisqu'elles sont envoyées en doublon depuis le 19/12/2013 par chaque station vers une seconde adresse Orange. L'une des conclusions essentielles résultant des différentes phases de développement de STARTmel concerne la sécurisation de la transmission des données afin de se prémunir d'éventuels actes de piratages du système. Parmi les perspectives envisagées en matière de sécurisation, figurent diverses options de codage des mails pour que l'envoi GSM, et le transit par SMTP Orange ne puissent être corrompus. Pour autant, ce type d'amélioration nécessitera une modification importante des automates ABIN.

2.4 Ergonomie et droit d'accès au site internet CarboSeine

Le site internet CarboSeine (www.CarboSeine.fr) permet à l'opérateur de visualiser en temps réel les différents paramètres physico-chimiques et biologiques mesurés sur les 55 km de Seine couverts par les 3 stations de mesures. Certaines données sont en affichage public, cependant au-delà de l'aspect visualisation, il s'agit d'un outil interactif permettant à l'opérateur de mener une expertise technico-scientifique.

Un module expert permet ainsi de visualiser à différentes échelles temporelles et spatiales, l'évolution des paramètres d'intérêt en Seine. Outil exploratoire, il permet de comparer sur un même graphique l'évolution d'un paramètre entre différentes stations et sur de longues périodes de temps (Figure 8 et Figure 9). Ceci offre d'une part la possibilité de cibler des évènements de fonctionnements particuliers de la Seine et d'autre part de rapidement diagnostiquer tout dysfonctionnement sur le réseau CarboSeine. En ce sens, un premier niveau de qualification des données peut être réalisé via l'édition graphique de données douteuses, correspondant par exemple à certaines interventions de terrain. Des mails d'alarmes sont de plus automatiquement générés lorsque les données n'ont pas été collectées depuis plus de 5 heures. Les plages de données visualisées peuvent par la suite être exportées en format ASCII afin de les exploiter via différents outils de traitement de données. Le logiciel utilisé pour l'interface graphique de STARTmel est Gnuplot et les procédures d'export de données répondent à des scripts PHP.

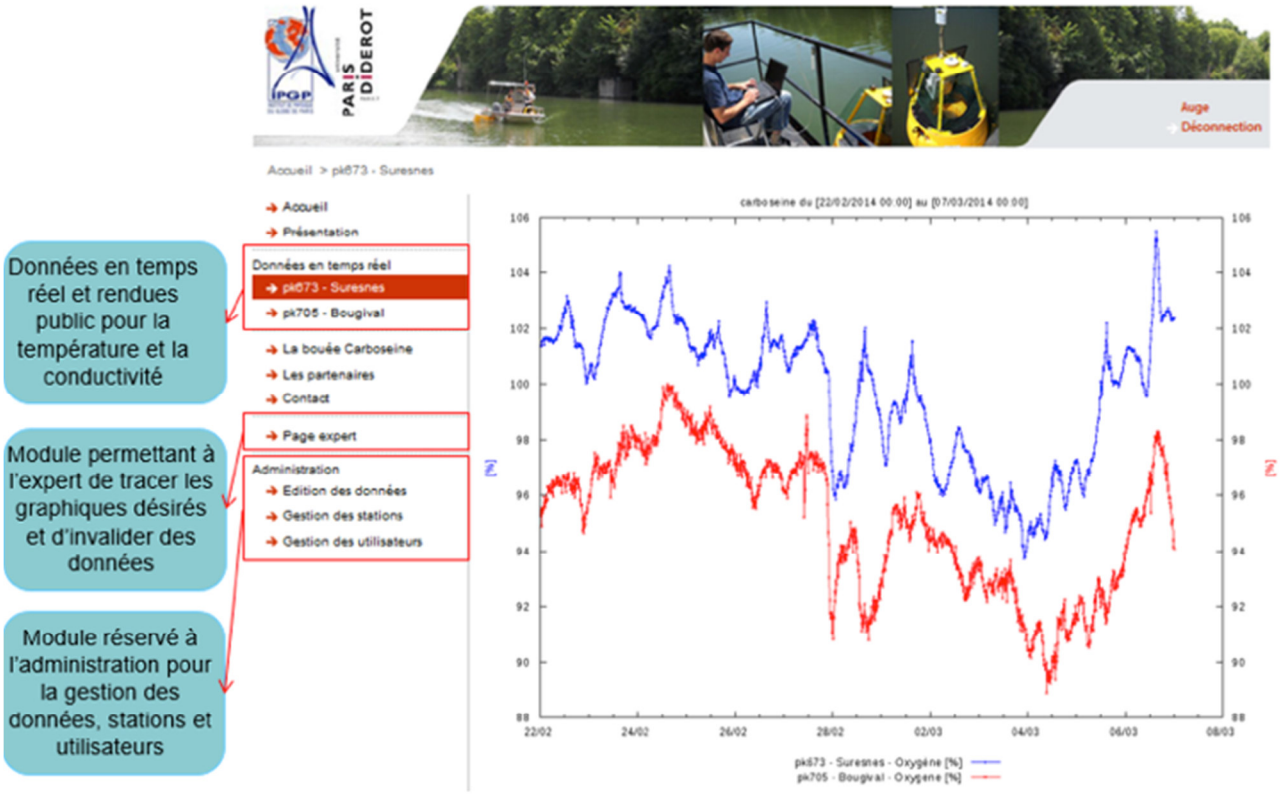


Figure 8 : Copie d'écran du site internet CarboSeine. Comparaison entre Suresnes et Bougival des concentrations en oxygène dissous en février et mars 2014.

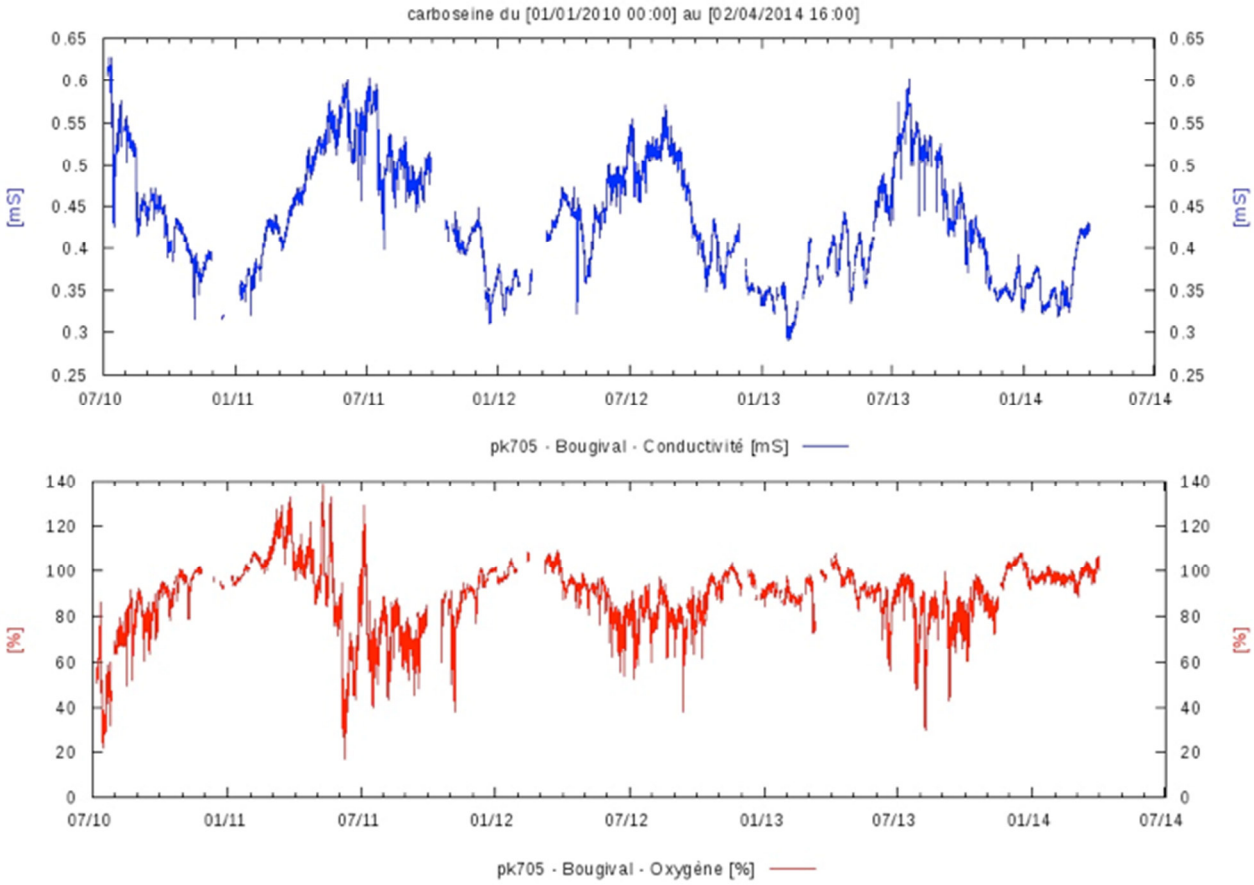


Figure 9 : Mesures HF de conductivité (non corrigée de la température, en bleu) et d'oxygène dissous (exprimé en % de saturation, en rouge) à Bougival, de juillet 2010 à mars 2014. Graphiques réalisés à l'aide de l'interface en ligne STARTmel.

2.5 Statistiques d'acquisition du réseau de mesure sur 4 ans

Au 1er mars 2014, le volume de la base de données brutes CarboSeine s'élève à près de 15 millions d'enregistrements. Le Tableau 2 et le Tableau 3 illustrent les statistiques d'acquisitions correspondantes entre les différentes stations. Les taux de couverture annuels des sondes Mp6 et FP y sont présentés, et exprimés en pourcentages, par rapport au nombre théorique de données reçues par jour à la fréquence de mesure 15 min (soit 96 enregistrements).

Tableau 2 : Taux de couverture (%) de la sonde Mp6 de Juillet 2010 à Mars 2014.

Taux de couverture Mp6 % (référence)	2010	2011	2012	2013	2014
pk 673 Suresnes (06/06/2012) (1)	--	--	86,7	88,3	99,7
pk 705 Bougival (01/07/2010) (1)	77,2	88,4	83,5	85,6	99,6
pk 729 Andrésy (11/05/2012 - 01/04/2013) (1)	--	--	90	(2)	(2)

(1) dates de mise en eau de la station

(2) Station hors service suite à l'endommagement de la station par une barge de la société VNF

Tableau 3 : Taux de couverture de la sonde FPII à Bougival de Juillet 2010 à Mars 2014.

Taux de couverture FP %	2010	2011	2012	2013	2010-2013
pk 705 Bougival (01/07/2010) (1)	74,3	86,3	83,5	84,8	83,3%

L'une des principales observations qui ressort de ces deux tableaux est un taux de couverture toujours supérieur à 80 % sur l'ensemble des 3 stations. Ce résultat est globalement satisfaisant et diverses pannes matérielles et informatiques sont responsables des données manquantes. Il ne convient pas de les lister toutes ici mais de souligner que chaque avarie rencontrée a participé à fiabiliser l'ensemble de la chaîne de mesure et cette logique doit être maintenue dans les années à venir.

2.6 Evolution de la performance de la sonde fluorimétrique avant et après calibration

La précision de quantification de Chla totale par la sonde FPII Bougival a été éprouvée en fonction des résultats de dosage spectrophotométrique de concentrations en Chla (méthode modifiée AFNOR, NF T 90-117, 1999) obtenus sur échantillons de terrain. Les résultats de ces contrôles métrologiques in situ sont présentés Figure 10 et considèrent à la fois les données FP issues des paramètres de configuration d'usine ou calibrées a posteriori avec les signatures spécifiques définies pour le milieu Seine.

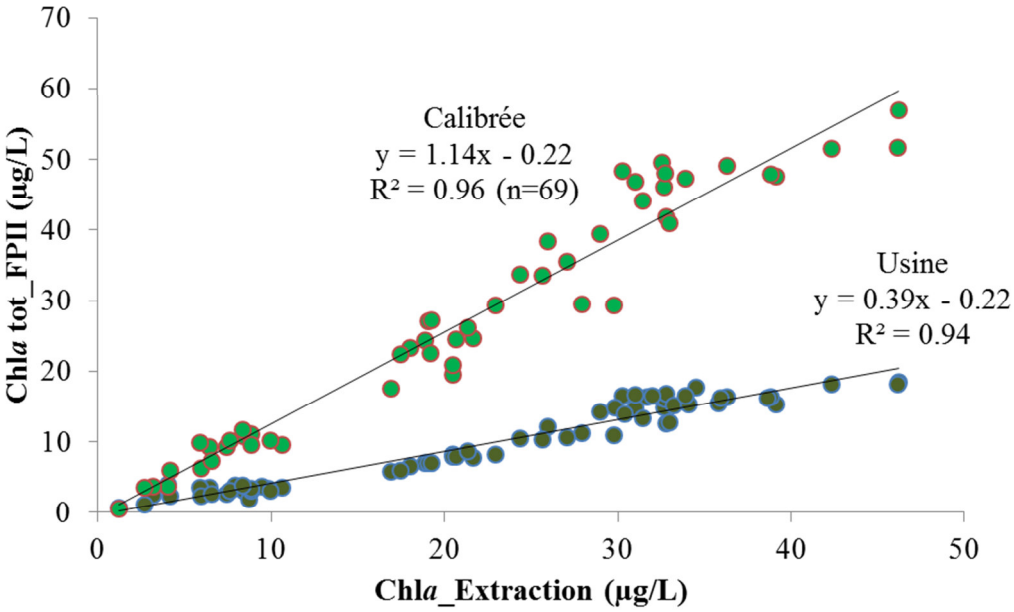


Figure 10 : Relations entre Chla totale estimée par analyse spectrophotométrique et mesurée par la sonde FPII selon les paramètres d'usine ou issus des calibrations spécifiques Seine (n=69).

Les résultats obtenus confirment la linéarité de quantification de la sonde FPII sur la gamme de Chla analysée et les deux méthodes d'estimation présentent des corrélations robustes, selon les 2 types de configuration usine ou calibrée de la sonde FPII (r_p = 0,969 ou 0,979 respectivement, $p < 0,001$).

L'une des observations marquantes de la Figure 10 réside dans la nette sous-estimation des concentrations en Chla par la sonde FPII selon les paramètres d'usine. Ce constat est fréquemment reporté dans la littérature concernant l'utilisation de ce type de spectrofluorimètre sur données de terrain (Gregor & Marsalek, 2004 ; Catherine et al., 2012). Quoique variables, les facteurs de sous-estimation s'échelonnent entre des valeurs de 1,8 à 3 et les données présentées sont cohérentes avec la gamme reportée. Tel que discuté dans l'article Escoffier et *al.*, 2015, ces facteurs sont à la fois conditionnés par la méthode de dosage de Chla utilisée mais également par la composition en espèces des communautés phytoplanctoniques échantillonnées. La systématique sous-estimation par ce type de sonde tend d'une part à confirmer une méthode d'étalonnage usine présentant des rendements de dosage de Chla moindres par rapports aux méthodes spectrophotométriques. Gregor & Marsalek (2004) avance ainsi l'hypothèse que cette méthode usine correspond au dosage par HPLC qui, comparée à la spectroscopie, ne prend pas en compte l'influence de pigments dérivés de la Chla (i.e. divinyl-Chla). D'autre part, la valeur de pente selon ces réglages d'usine s'avère également cohérente avec celle obtenue selon la calibration initiale en laboratoire de l'instrument sur la Diatomée Nitzschia. palea. Ceci conforte le choix d'espèce cible réalisé pour cette calibration étant donné que les valeurs de Chla présentées en Figure 10 sont nettement conditionnées par les développements de communautés de Diatomées en Seine.

L'application des paramètres issus des calibrations spécifiques au milieu Seine permet ainsi de corriger les estimations réalisées par la sonde FPII à des valeurs proches de la relation théorique 1 :1 avec les résultats de la méthode normalisée. On notera toutefois une légère surestimation (environ 15%) des valeurs de Chla par la sonde FPII suite à l'application de ces paramètres spécifiques. Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette observation. La calibration spécifique de l'instrument a été réalisée à partir d'une seule espèce alors que les développements observés en Seine correspondent à des cohortes de différentes espèces de Diatomées. Les variations interspécifiques de fluorescence par unité cellulaire de Chla (Fchl) peuvent ainsi influer sur la qualité d'estimation de Chla réalisée par la sonde FPII. De plus, les fortes valeurs de Chla mesurées en Seine

correspondent au climax des blooms, qui sont potentiellement influencés par la disponibilité en éléments nutritifs. Escoffier et al, 2015 montrent qu'une carence nutritive induit une plus forte réémission de fluorescence par la Diatomée N. palea. Bien qu'une carence en N soit peu probable en Seine, d'autres éléments tels que le Phosphore Réactif Soluble (PRS) et la silice dissoute peuvent s'avérer limitants suite aux développements significatifs de Diatomées observés et également expliquer de plus fortes émissions de fluorescence dans ces conditions.

2.7 Dépendance de spectrofluorimétrie vis à vis de la variation des conditions physiologiques de développement phytoplanctonique

Le dosage de Chla par spectrophotométrie ne fournissant pas d'information sur la contribution relative de différentes familles phytoplanctoniques, cette capacité de discrimination par la sonde FPII a été également comparée aux résultats de dénombrements et mesures de biovolumes réalisés sur échantillons de terrain en microscopie optique. L'estimation des biovolumes cellulaires des différents groupes spectraux discriminés par la sonde FPII a été réalisée selon la méthode normalisée issue des travaux d'Utermöhl (1958) (NF EN 15204_T90-379, 2006).

La Figure 11 présente les résultats de régression relatifs à l'estimation des biovolumes cellulaires du groupe spectral 'brown' regroupant Diatomées, Dinophycées et Chrysophycées. Les régressions relatives aux autres groupes spectraux ne sont pas reportées ici car non significatives. Ceci s'explique par les faibles valeurs de Chla enregistrées pour ces groupes phytoplanctoniques en Seine. D'une part, nous avons caractérisé de plus faibles performances de discrimination de la sonde FPII à faible concentration en Chla (Escoffier et *al.*, 2015) et d'autre part, l'incertitude de dénombrements phytoplanctoniques est accrue dans le cas d'espèces rares.

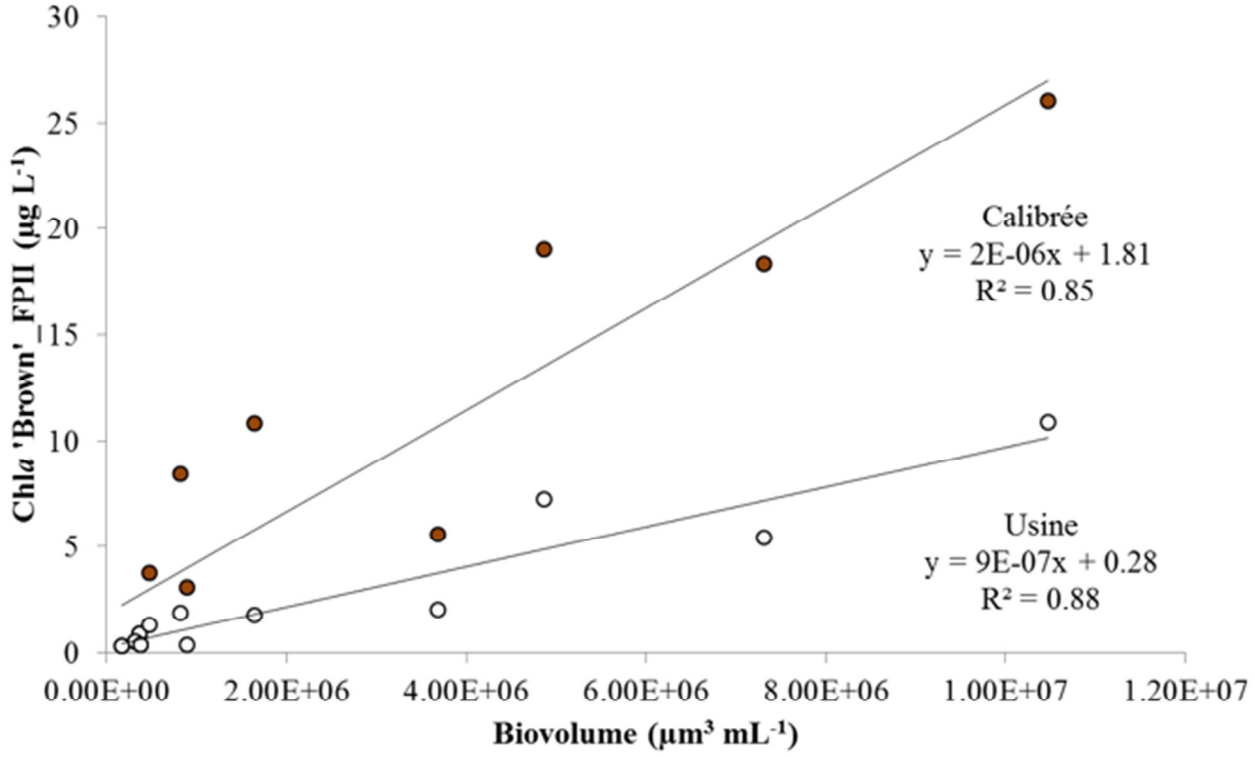


Figure 11 : Relations entre Chla associée au groupe spectral 'Brown', estimée par la sonde FPII selon les paramètres d'usine ou calibrée, et les mesures de biovolumes correspondants déterminés en microscopie (n=12).

Les résultats obtenus démontrent des corrélations hautement significatives entre données de sonde FPII et biovolumes mesurés, selon l'utilisation des paramètres d'usine ou issus des calibrations spécifiques (r_p = 0,938 ou 0,922 respectivement, $p < 0,001$). L'amélioration de la valeur de pente liée à l'utilisation des paramètres calibrés est ainsi cohérente avec les résultats obtenus en partie précédente concernant la Chla totale et confirment la précision d'estimation des biomasses phytoplanctoniques en Seine obtenue selon ces réglages. De plus, les valeurs de pentes obtenues en Figure 11 sont en adéquation avec les valeurs reportées dans le travail de Catherine et al. (2012), concernant l'estimation des biomasses phytoplanctoniques du groupe spectral 'brown' à large échelle spatiale.

La Figure 12 illustre la répartition des différentes classes phytoplanctoniques aux biovolumes totaux mesurés.

Le groupe spectral 'brown' intégrant des espèces de différentes classes phytoplanctoniques (Diatomées, Dinophycées, Chrysophycées), leurs contributions relatives sont données en Figure 12B. Les espèces de Diatomées dominantes en 2011 et 2012 ont relativement invariablement correspondu à un mélange de Synedra ulna, Cyclotella spp et Nitzchia spp. On notera toutefois que l'épisode de Juillet 2011 n'a quant à lui été uniquement composé que d'un seul morphotype de Cyclotella sp dont il n'a pas été possible de définir l'espèce précisément. De manière intéressante, l'espèce de Dinophycée Peridinium sp a dominé la communauté phytoplanctonique d'Avril à Mai 2011.

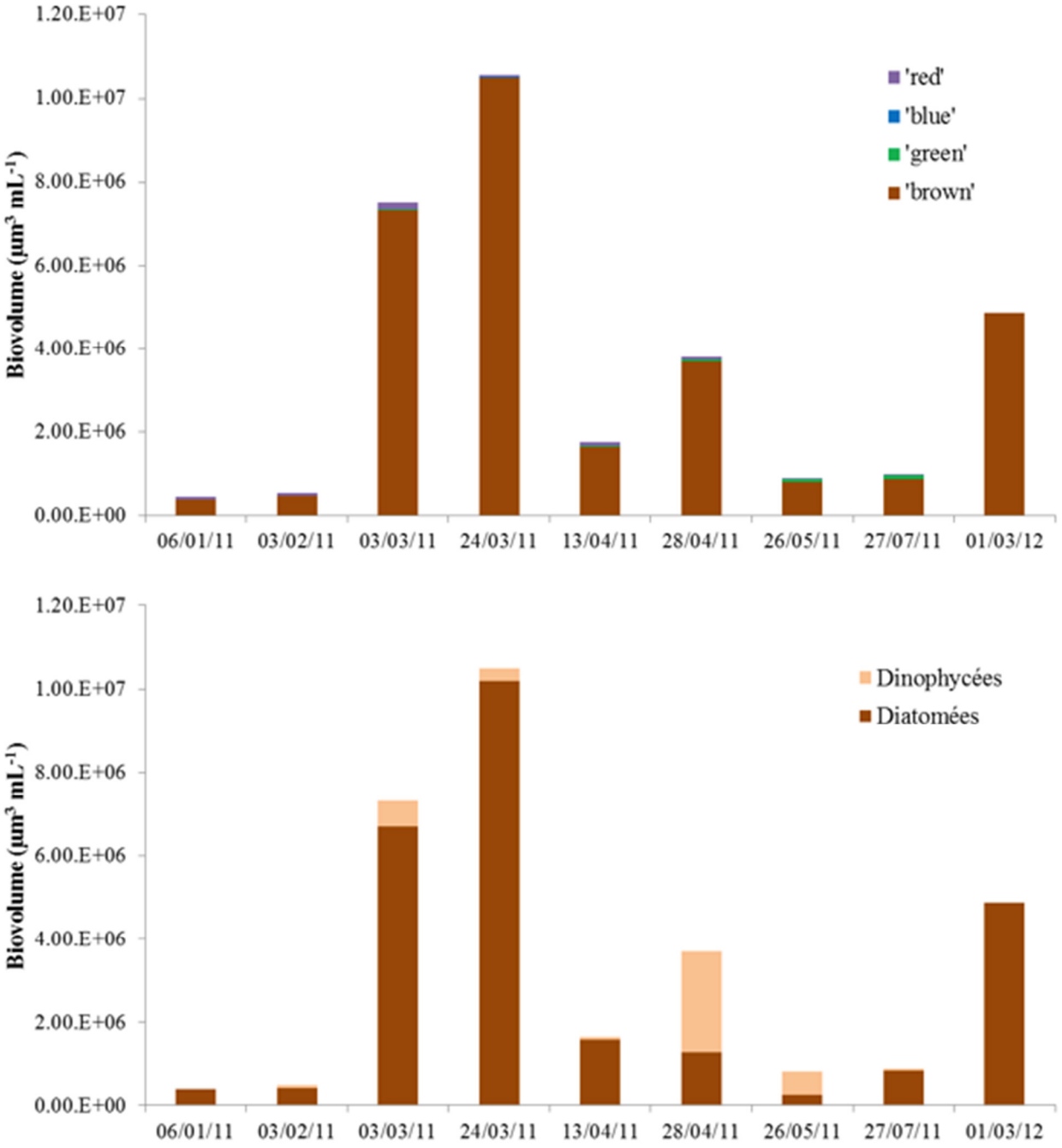


Figure 12 : A. Contributions relatives des quatre groupes spectraux discriminés par la sonde FPII au biovolume phytoplanctonique total mesuré à Bougival entre 2011 et 2012. B. Contributions relatives des Diatomées et Dinophycées au biovolume total du groupe spectral 'brown'.

2.8 Pratique d'utilisation de la spectrofluorescence pour le monitoring environnemental

La qualité des résultats obtenus suite aux contrôles métrologiques réalisés nous permet de disposer de données in situ robustes pour étudier la dynamique des biomasses phytoplanctoniques en Seine. Tel qu'évoqué auparavant, les principaux développements phytoplanctoniques significatifs observés en Seine à

l'échelle de ce programme ont été le fait d'espèces appartenant au groupe spectral 'brown'. Par ailleurs, un travail d'intercalibration du spectrofluorimètre AOA en place à l'usine de Neuilly sur Marne, selon les mêmes procédures que décrites dans Escoffier et *al.*, 2015, et sur les mêmes espèces phytoplanctoniques, donne accès à la dynamique de ce même groupe spectral observée en Marne avant la confluence avec la Seine.

Les dynamiques croisées observées entre les 2 sites d'observation au cours des années 2011 et 2012 sont présentées en Figure 13 via les moyennes journalières de Chla mesurées par les sondes Algae Online Analyseur (AOA, BBE Moldaenke GmbH) et FPII aux fréquences de mesures respectives de 10 et 15 minutes.

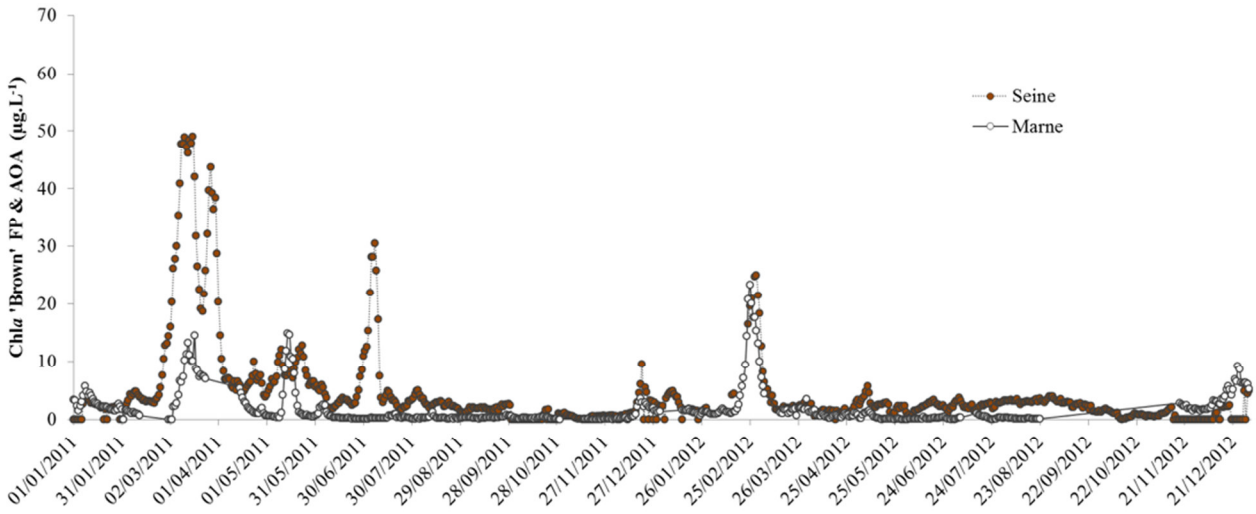


Figure 13 : Dynamiques moyennes journalières du groupe spectral 'brown' observées en Marne (Station Neuilly-s/-Marne, Veolia) et en Seine (Station Bougival, CarboSeine) pendant la période 2011 – 2012

Malgré quelques lacunes de recouvrement liées à des dysfonctionnements techniques des deux sondes, ces chroniques temporelles croisées illustrent plusieurs événements de développements phytoplanctoniques significatifs. Ces blooms ont été observés de façon ubiquiste ou non dans les deux systèmes considérés et fournissent ainsi des éléments de compréhension complémentaires quant à l'origine de certains blooms observés à la station de Bougival.

Ainsi, pendant le printemps 2011, deux blooms ont été enregistrés en Seine et en Marne. Le premier évènement a eu lieu en Mars 2011 et a été caractérisé par des concentrations maximales de Chla relativement modestes en Marne (15 µg Chla L^{-1}) mais bien plus élevées en Seine (55 µg Chla L^{-1}). En Mai 2011, les deux stations ont enregistrées à quelques jours de décalage, des niveaux maximum de Chla totale homogènes entre les deux systèmes et atteignant également 15-20 µg Chla L^{-1}. En Juillet 2011, un pic de Chla atteignant 33 µg Chla L^{-1} a été enregistré à l'échelle de quelques jours en Seine, sans n'aucunement être vu en Marne. A l'inverse, la fin de l'hiver 2012 a été caractérisée par deux pics de Chla en Marne et en Seine très homogènes en termes de valeurs maximales (25 -30 µg Chla L^{-1}) et de distributions temporelles, si ce n'est un léger décalage vraisemblablement lié au temps de transport entre les 2 stations d'observations.

Ces observations sont globalement cohérentes avec des éléments antérieurs de littérature qui ont décrit l'occurrence de blooms phytoplanctoniques printaniers de diatomées, en période de plus faibles débits du fleuve (Billen et al., 1994 ; Garnier et al., 1995) ainsi que leur initiation au sein des cours d'eau amont de la Marne et de la Seine. Les espèces de diatomées décrites à l'époque sont similaires à celles que nous avons pu

déterminer en microscopie mais concernant les autres taxa, les résultats divergent. Les chlorophycées n'ont été que très peu représentées durant les deux années considérées et au contraire, certains épisodes, tels que celui d'Avril-Mai 2011, ont été dominées par l'espèce de Dinophycée Peridinium sp.

Les valeurs de biovolumes mesurés à cette période ne semblent pas complètement reportées sur les concentrations en Chla mesurées par la sonde FPII (Figure 11). Ce constat tend à confirmer le résultat présenté par Catherine et al. (2012), stipulant un ratio Chla/Biovolume plus faible chez les Dinophycées comme Peridinium en comparaison à d'autres Diatomées. Ceci peut être lié à un réel contenu cellulaire en Chla plus faible chez ces espèces ou du moins à une émission de fluorescence spécifique de la Chla réduite liée à des phénomènes d'auto-ombrage des pigments (ou 'packaging effect') au sein des cellules de cette espèce. Les expérimentations in vitro réalisées au MNHN pour la calibration de l'AOA vont d'ailleurs dans le sens de cette dernière hypothèse. Quoiqu'il en soit, cette observation mérite une attention particulière car actuellement les deux classes de Diatomées et Dinophycées ne sont pas discriminées par la sonde FPII sur la base de leurs propriétés spectrales.

2.9 L'amélioration des simulations de la croissance algale

L'ensemble du travail mené durant ces quatre années sur la mesure HF des communautés phytoplanctoniques par spectrofluorimétrie a permis d'améliorer très significativement la modélisation de la chlorophylle avec l'outil de simulation ProSe. Les résultats de cette amélioration, tant sur le plan conceptuel que quantitatif sont présentés en détail dans le chapitre « Fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire : rôle des processus benthiques et abiotiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore » du présent rapport (Vilmin et al., 2016)

3 Présentation synthétique de la série temporelle sur 5 ans à la station Bougival

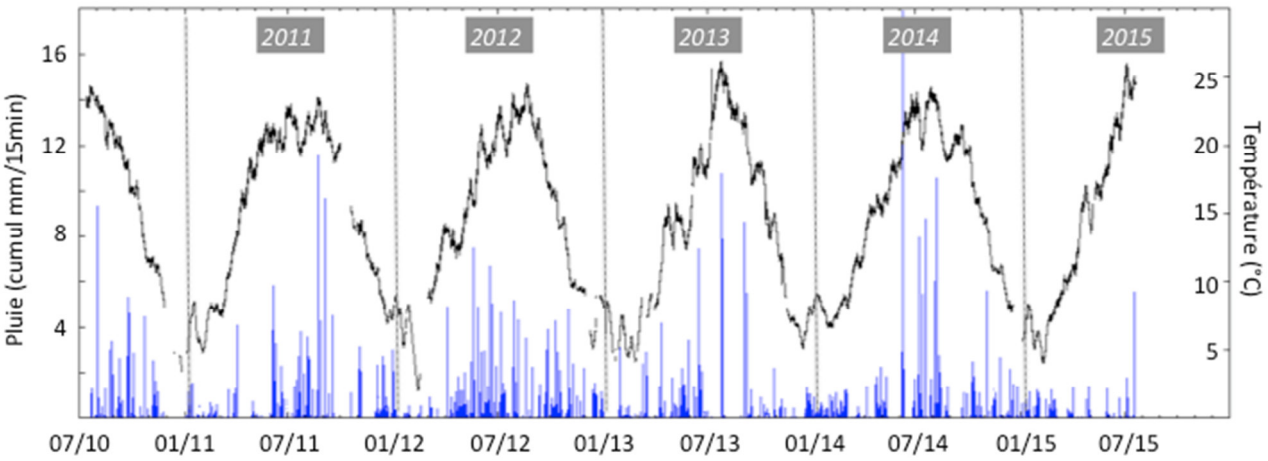


Figure 14 : Cumul de pluviométrie par intervalle de 15 minutes (en bleu) et température de l'eau (en noir) à Bougival du 14/07/2010 au 16/07/2015

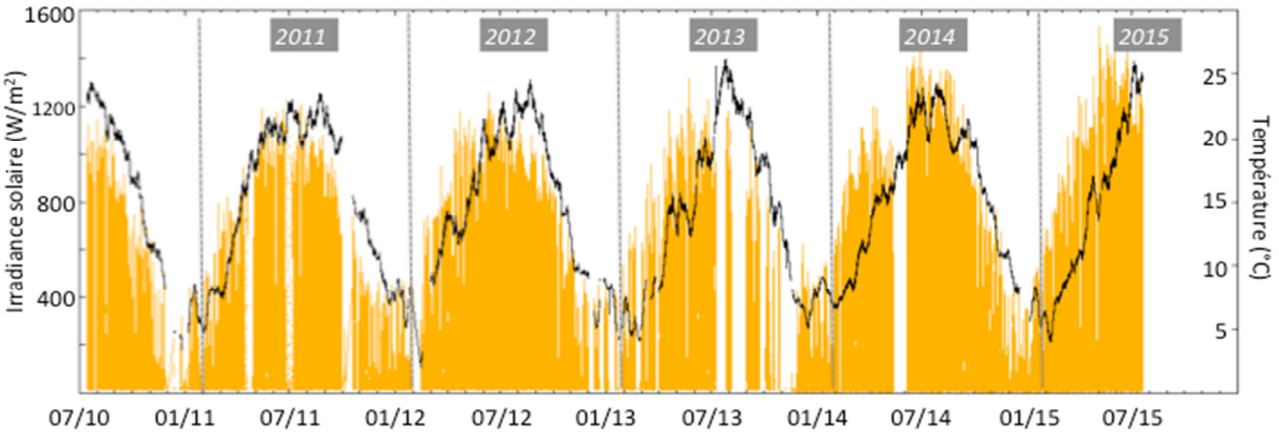


Figure 15 : Irradiance solaire par intervalle de 15 minutes (en bleu) et température de l'eau (en noir) à Bougival du 14/07/2010 au 16/07/2015

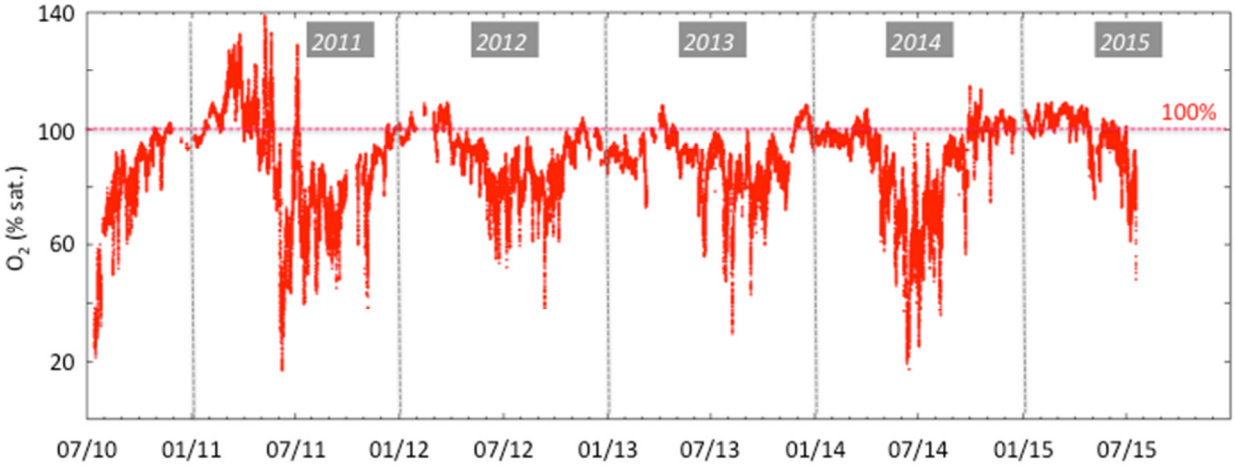


Figure 16 : Concentration en oxygène dissous à intervalle 15 minutes, exprimée en % de saturation, à la station Bougival, du 14/07/201 au 16/07/2015

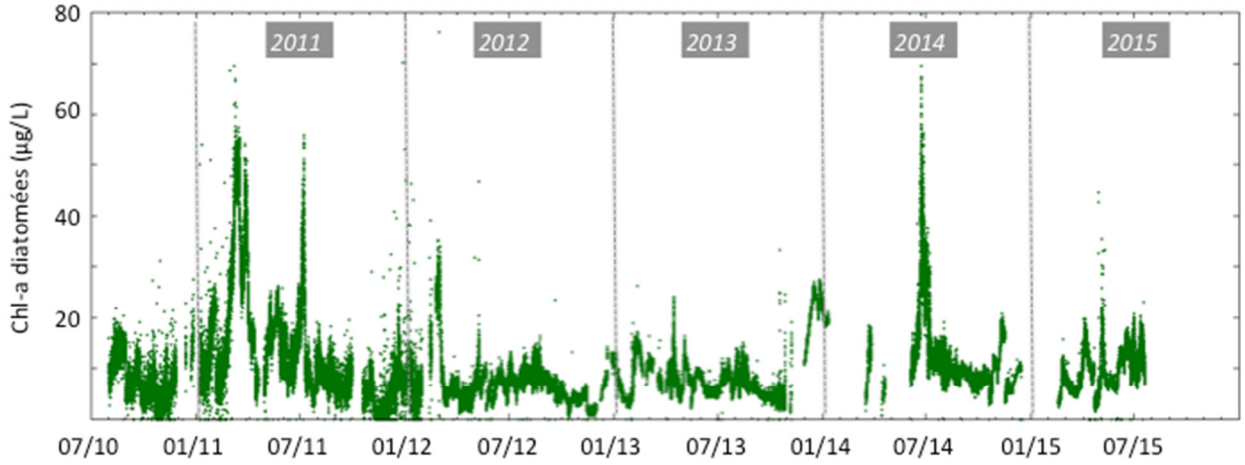


Figure 17 : Concentration en Clorophylle-a totale à intervalle 15 minutes, à la station Bougival, du 14/07/2010 au 16/07/2015

Durant 5 années de monitoring de la qualité de l'eau à l'aide de CarboSeine, une chronique temporelle de données unique est ici présentée, pour la station Bougival. Celle ci fournit un panorama très riche sur la variabilité du fonctionnement qualitatif et quantitatif de l'écosystème Seine. Le traitement de cette série de données, afin de quantifier le métabolisme du fleuve, sera réalisé au cours de la phase 7 du programme Piren. A titre d'exemple, la méthodologie de calcul des indicateurs de métabolisme pour l'année 2011 sont présentés en partie 4 de cet article.

Dans le présent document, seule une analyse de premier ordre de cette série de donnée est réalisée. Pour 2010-2015, cela permet de fournir des informations sur la variabilité saisonnière et interannuelle qui s'avère très significative. Les paramètres présentés sont relatifs (1) à trois descripteurs de forçage physiques :

- La température de l'eau (Figure 14 et Figure 15)
- La pluviométrtie (Figure 14)
- L'irradiance solaire (Figure 15)

Et (2) à deux paramètres liés au métabolisme du fleuve et utilisés, parmi d'autres, pour le calcul des indicateurs de métabolisme :

- L'oxygène dissous (Figure 16)
- La concentration en biomasse phytoplanctonique (Figure 17)

Les maximas d'irradiance solaire annuelle augmentent de 2011 à 2015 de 30%. La température de l'eau maximale sur cette série est enregistrée en 2013 (26,2 °C le 26/07/2013). Les pluviométries les plus intenses sont enregistrées le 08/06/2014 (18 mm à 22 :30), le 22/08/2011 (12 mm à 19 :00). Ces seules observations de premier ordre ne constituent pas des indicateurs robustes de forçage physique pour aborder la variabilité inter annuelle. En revanche le couplage de certaines d'entre elles avec les deux paramètres du métabolisme montre de quelle manière les associations sont observables. Pour chacune de ces 5 années, la Seine subit des épisodes de désoxygénation estivale prononcés. Deux épisodes sont particulièrement visibles sur ce type de représentation graphiques, juin 2011 et juin 2014 avec une [O_2] sous le seuil des 20% de saturation. De même que pour les autres années de cette série, ces épisodes sont toujours concomitants à une forte pluviométrie. Ce type d'observation n'est pas nouvelle en soit, ce qui est nouveau est qu'elles proviennent d'une plateforme unique, à haute fréquence, fiable et multi-paramètres. La quantification des communautés phytoplanctoniques de la Seine par spectrofuorimétrie sur cette longue période indique que des

efflorescences ont lieu chaque année, à différentes périodes, et sont d'intensité très inégales. Le printemps 2011 et l'été 2014 se démarquent dans cette chronique avec des maxima de concentration en chlorophylle-a dépassant 60 µg/L. Le seul couplage avec la concentration en oxygène dissous pour ces deux évènements témoignent de la complexité du fonctionnement de l'écosystème. Si en 2011, l'efflorescence est associée à de forts taux de sursaturation en oxygène dissous (140 %), en 2014 le bloom se développe en période de désoxygénation. Seuls les calculs des indicateurs de métabolisme permettront de quantifier les flux de carbone en termes d'autotrophie et d'hétérotrophie, et de calculer le bilan net pour la Seine. Les analyses très complètes de ces données pour 2011 (cf partie 4) tendent à prédire qu'il convient de se méfier des interprétations simplistes de premier ordre. Le travail de calcul à mener sur cette chronique qui sera mené en phase 7 sera couplé à la modélisation ProSe. Le présent rapport indique que cette approche (cf paragraphes 2.9 et 4.4) est la seule méthodologie robuste pour extraire pleinement les informations de qualité écosystémique que peut fournir CarboSeine.

4 Le métabolisme de la Seine

4.1 La méthode de calcul des indicateurs du métabolisme

La méthodologie retenue pour l'estimation du métabolisme communautaire correspond à la 'open-channel single station approach' initialement développée par Odum (1956) à partir des courbes de variations journalières d'oxygène dissous. La méthodologie a été affinée depuis, notamment de par les avancées réalisées en termes d'instrumentation et de mesures in situ haute fréquence, et les traitements réalisés suivent les spécifications préconisées dans la littérature récente (Staehr et al., 2010 ; Needoba et al., 2012).

L'équation bilan des variations d'oxygène dissous sur un bief de rivière peut s'écrire sous la forme simplifiée suivante :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = GPP_{(t)} + K([O_2]_{sat} - [O_2]) + ER_{(t)} \pm Adv$$

Équation 1

La Gross Primary Production (GPP) est la production brute communautaire d'oxygène dissous supportée par la composante autotrophe du système. La Respiration communautaire, notée ER par la suite pour « Ecosystem Respiration », correspond aux processus combinés de Respiration des composantes autotrophes et hétérotrophes de l'écosystème et elle est de signe négatif par convention. Cette grandeur n'est pas discriminante des contributions relatives pélagiques ou benthiques et l'influence de la Demande Benthique (DB) y est ainsi intégrée.

Le terme Adv de l' Équation 1 correspond aux phénomènes d'advection qui ne seront pas pris en compte dans un premier temps. Nous posons ainsi l'hypothèse d'un régime stationnaire, hypothèse potentiellement fausse a priori pour des temps longs (plusieurs jours), mais plus robuste pour les échelles de temps horaires et journalières considérées.

La correction des échanges diffusifs entre la masse d'eau et l'atmosphère est nécessaire dans la paramétrisation des calculs (Hornberger et al., 1977 ; Aristegi et al., 2009). Les flux d'échanges d'oxygène entre eau et atmosphère sont décrits dans l'Équation 1 par l'Équation 2

$$K([O_2]_{sat(t)}-[O_2]_{(t)})$$

Équation 2

K correspond au coefficient de ré-aération exprimé en h^{-1}, $[O_2]_{sat}$ est la concentration en oxygène dissous à saturation à un instant t (fonction de la température de l'eau, de la salinité et pression barométrique) et $[O_2]_{(t)}$, la concentration en oxygène dissous à un instant t. Toute la difficulté de cette correction réside dans la définition du coefficient K. Ceci a été réalisé selon l'algorithme utilisé dans le modèle ProSe à partir des données de vitesses de vent et d'écoulement en $m.s^{-1}$ (Thibodeaux & al., 1994). Les vitesses de courant sont calculées à partir des débits enregistrés en continu (10 min) à la station d'Austerlitz.

L'Équation 1 est appliquée aux courbes de variations d'oxygène dissous enregistrées au pas de temps 15 min afin de définir les taux métaboliques instantanés. Les taux de variations instantanés d'oxygène dissous, corrigés des flux d'échange avec l'atmosphère, définissent les taux de production nets instantanés, notés NEP_{light} ou NEP_{dark} selon qu'ils sont respectivement considérées pendant la période éclairée ou la nuit. La respiration communautaire instantanée $ER_{(t)}$ est définie comme la moyenne des NEP_{dark} la nuit suivant la photopériode du jour considéré. ER(t) est supposée constante à l'échelle de la journée et son intégration sur 24h définit la valeur d'ER journalière. Durant la photopériode, la GPP correspond à l'intégration des NEP_{light} corrigés à chaque instant des taux d'ER_{light}, soit l'intégration de leur différence à chaque instant.

Enfin, la production nette communautaire, ou Net Ecosystem Metabolism (NEM) correspond au bilan journalier de différence entre ces deux derniers processus que l'on décrit avec l'Équation 3 :

$$NEM = GPP + ER$$

Équation 3

Les résultats de métabolisme communautaire sont présentés par unités de volume ($gO_2.m^{-3}.j^{-1}$) et non de surface ($g\ O_2.m^{-2}.j^{-1}$) tel que fréquemment reportés dans la littérature. Ce changement d'échelle peut se réaliser simplement en multipliant les grandeurs obtenues par la profondeur moyenne. Mais pour plus de rigueur, il apparaît important au préalable de mieux définir l'influence de la variabilité de profondeur euphotique sur la colonne d'eau et sa résultante sur l'extrapolation de la GPP.

4.2 Etude de la variabilité du métabolisme à l'échelle journalière en 2011

L'année 2011 représente un cas idéal pour l'étude du métabolisme de la Seine. Trois efflorescences marquées ont été observées en mars, mai et juillet. Ces développements rapides de biomasse phytoplanctonique (exprimée en $\mu g.L^{-1}$ Chl*a*) sont systématiquement associés à une augmentation de la concentration en oxygène dissous qui dépasse la concentration à saturation (Figure 18).

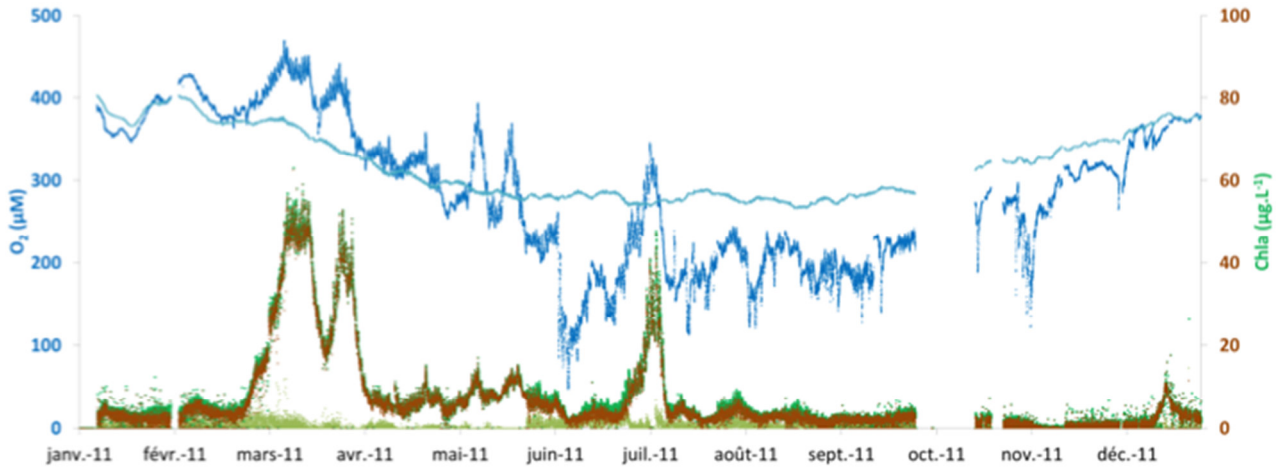


Figure 18 : mesure à haute fréquence à Bougival de la biomasse algale (vert clair=chlorophycées, marron = diatomées, vert foncé = chlorophylle a totale) et de l'oxygène dissous (bleu foncé =concentration, bleu clair = concentration à saturation).

Sur l'ensemble des séries temporelles qualifiées disponibles pour 2011, les grandeurs descriptives du métabolisme de l'écosystème Seine ont été calculées sur 301 journées (taux de couverture annuel de 82,5%). Les périodes non couvertes correspondent à des pannes et à des opérations de maintenance de la station.

Parmi ces 301 estimations, 75 journées présentent des valeurs non valides. Les 2/3 de ces journées sont qualifiées d'aberrantes en raison d'estimations de GPP négatives et/ou d'ER positives ce qui est conceptuellement impossible. Ces valeurs peuvent être associées à une variabilité importante des paramètres hydrologiques (périodes de crues de début ou fin d'année) ou à des épisodes de pluies. Dans 1/3 des cas, une mauvaise paramétrisation des flux d'échanges eau-atmosphère vient à priori neutraliser la variation d'oxygène dissous liée au métabolisme. Ceci semble particulièrement critique lorsque les gradients sont faibles et que la concentration d'oxygène dissous fluctue autour de la saturation Le coefficient de réaération K est un paramètre sensible dans les calculs de métabolisme. La formulation utilisée actuellement (cf 4.1) devra être affinée.

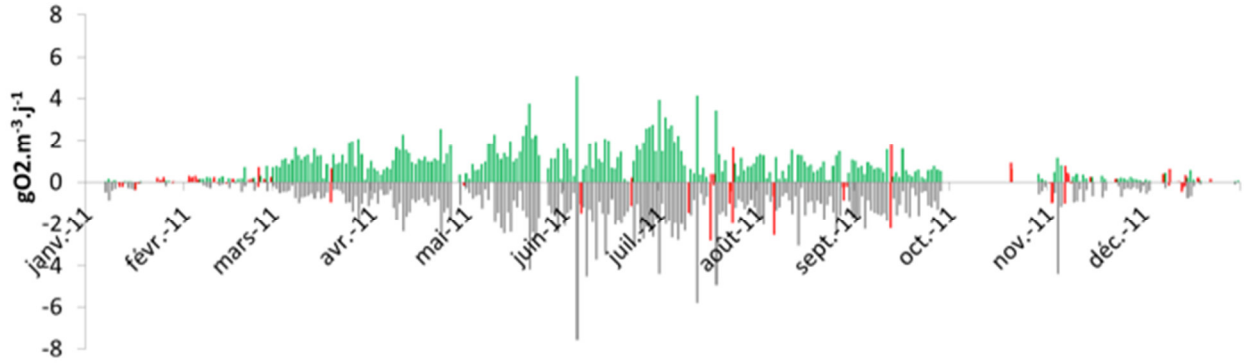


Figure 19 : Gross Primary Production (GPP, en vert) et Ecosystem Respiration (ER, en gris) calculés à l'échelle journalière. Les valeurs colorées en rouge correspondent à des valeurs non valides

Pour les 226 estimations valides du métabolisme dans la Seine à Bougival, les patterns d'évolution des grandeurs du métabolisme semblent suivre un rythme saisonnier marqué (Figure 20 et Figure 21). Pour les mois d'hiver, les valeurs de GPP et ER sont très faibles. La concentration en oxygène dissous dans la seine est proche de la saturation, et la faible amplitude voire l'absence des oscillations journalières d'O_2 est à l'origine de ces résultats. Par ailleurs, les concentrations en Chla dans la rivière sont également faibles car liées à des conditions de croissance de la biomasse non favorables (faible irradiance, turbidité plus élevée liée au régime hydrologique de crue).

A partir du mois de mars, l'intensité de la GPP et d'ER croît rapidement lors de l'efflorescence printanière de diatomées. Jusqu'au mois de juillet, les valeurs de GPP sont ainsi plus élevées que pendant le reste de l'année.

La qualification du fonctionnement autotrophe ou hétérotrophe de la rivière se caractérise à partir de la valeur de la NEM (Figure 20). Pour l'année 2011, l'autotrophie de l'écosystème Seine est associée uniquement aux périodes de blooms phytoplanctoniques.

Pendant le bloom du mois de mars, la rivière présente un métabolisme nettement autotrophe sur près de 4 semaines consécutives. Au cours de ce bloom, aucun évènement pluvieux n'intervient, et le régime hydrologique de la Seine subit une lente diminution de débit La variabilité journalière au cours de cette efflorescence reste néanmoins importante puisque la valeur de NEM peut augmenter ou diminuer d'un facteur 2 à 3 d'un jour à l'autre. Cette observation témoigne d'une dynamique très réactive des processus métaboliques dont les facteurs de contrôles restent à clarifier.

Deux autres périodes présentent un fonctionnement net autotrophe (NEM>0), correspondant aux efflorescences de mai (durée 3 semaines) et de juillet (durée 1 semaine). En mai, la variabilité de la NEM est très différente de celle observée pour le mois de mars. La Seine alterne deux courtes périodes de 3 à 4 jours en fonctionnement autotrophe, avec des périodes de durées égales de fonctionnement hétérotrophe. Les intensités des valeurs de NEM sont supérieures à celles de mars dans le sens de l'autotrophie et de l'hétérotrophie. Concernant le bloom de juillet, le fonctionnement trophique de la Seine est plus similaire à la période de mars, avec des intensités absolues comparables en autotrophie mais pendant une durée plus courte.

L'analyse de la série de données haute fréquence 2011 permet de fixer à 6 $\mu g.L^{-1}$ la concentration seuil de Chla au-delà de laquelle une efflorescence phytoplanctonique est susceptible de se produire.(cf rapport Piren Groleau et al., 2011). Dans la Figure 20c les valeurs de NEM correspondantes à ce critère sont repérées en vert. Cette illustration permet ainsi de visualiser les épisodes de forte respiration qui peuvent également intervenir lors du déclin des blooms. Ces épisodes peuvent ainsi résulter en un fonctionnement global hétérotrophe de l'écosystème malgré la présence d'une forte composante autotrophe. Pendant ces périodes, ER est principalement associée à la composante autotrophe liée aux producteurs primaires.

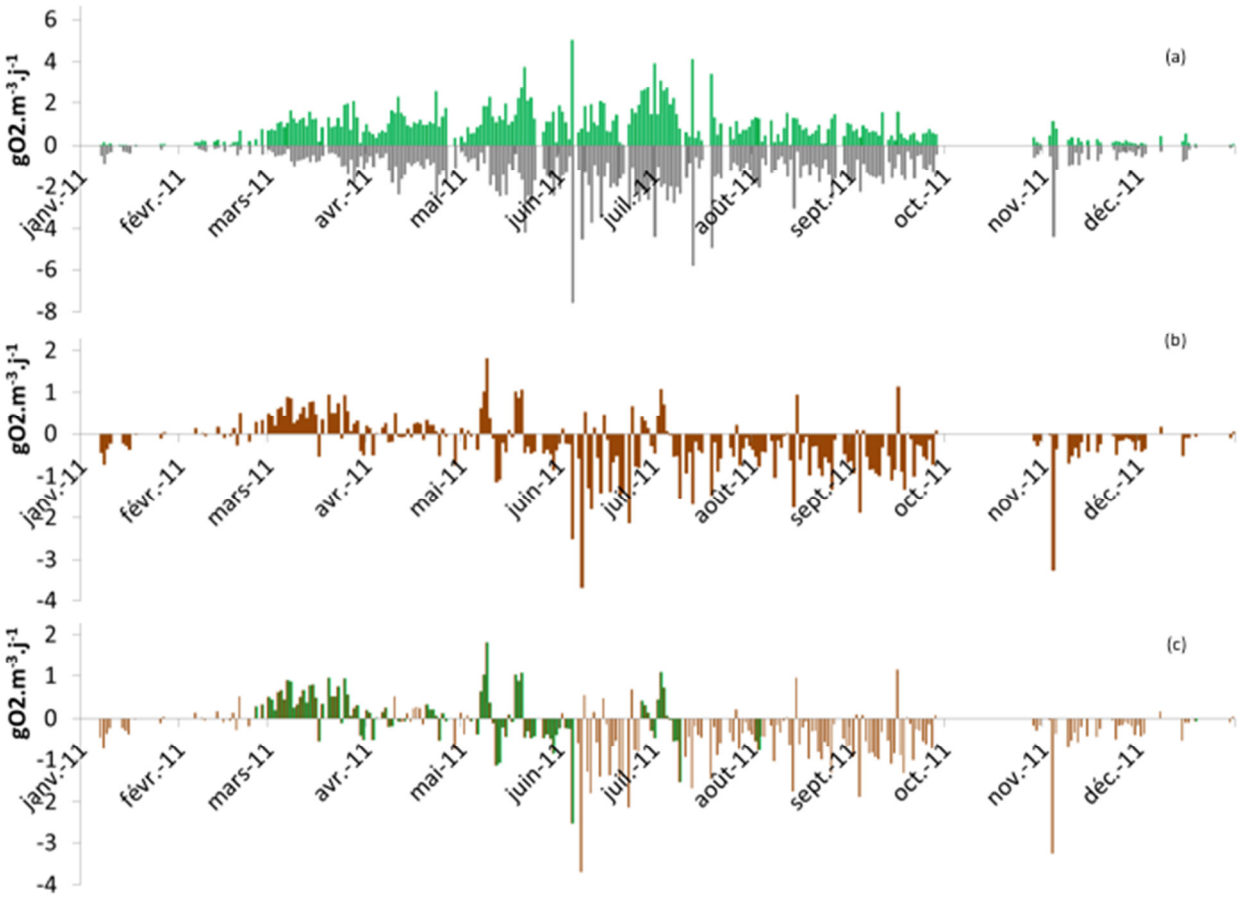


Figure 20 : (a) GPP et ER valides, (b) Net Ecosystem Metabolism (NEM), (c) NEM identique à (b) avec code couleur indiquant les périodes de bloom (en vert)

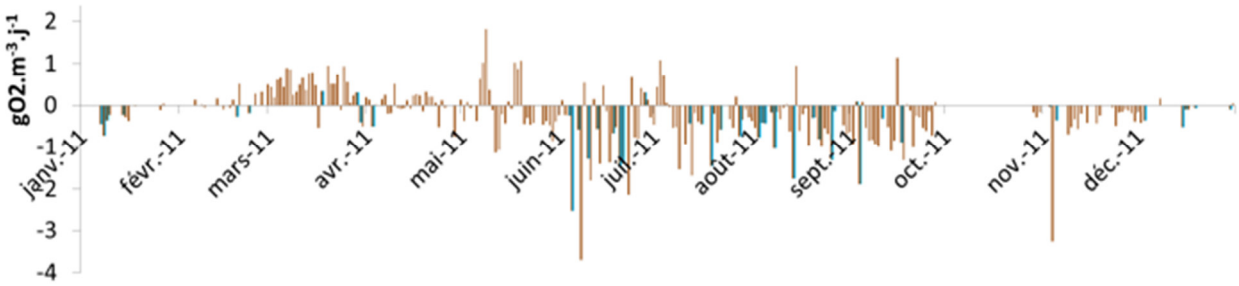


Figure 21 : Net Ecosystem Metabolism (NEM) avec code couleur indiquant les journées de temps de pluie (en bleu)

Globalement, la Seine présente de plus longues périodes de fonctionnement hétérotrophe qu'autotrophe. En 2011, ceci est particulièrement vrai pour la seconde partie de l'année à partir du mois de Juin. Cette séparation en deux modalités de fonctionnement trophique apparaît liée à un facteur de contrôle d'origine climatique. A partir de début juin, des épisodes pluvieux de plus ou moins grandes intensités vont se succéder très fréquemment. Ces épisodes pluvieux peuvent ainsi entrainer un écart à la saturation en oxygène assez prononcé (Figure 18) ainsi que des estimations de NEM très hétérotrophes. Seule la période du bloom de juillet se démarque de ce fonctionnement trophique.

Ces estimations mettent donc en évidence une nette amplification de l'hétérotrophie de l'écosystème en périodes de temps de pluie. Un épisode de temps de pluie tel qu'il est surligné (Figure 21) peut être constitué d'une pluie suivie ou non de déversements au niveau des différents déversoirs d'orage situés à l'amont. Pour explorer plus avant les facteurs de contrôle de l'hétérotrophie pendant la période estivale, l'utilisation des seules mesures haute fréquence et du modèle de calcul de métabolisme atteint ses limites. Il est nécessaire de pouvoir intégrer les épisodes de temps de pluie, tant en quantité qu'en qualité de rejets. Seul un couplage adéquat du modèle ProSe, renseigné avec des conditions limites de rejets de temps de pluie au bon pas de temps (horaire ou sub horaire) pourra permettre d'avancer sur cette question.

4.3 Bilan de fonctionnement trophique à l'échelle annuelle

La variabilité du métabolisme la plus importante s'observe à l'échelle journalière (cf 4.2). Les implications sont qu'en termes de surveillance du milieu, la mesure HF qui sert de base au calcul quotidien est nécessaire. Une fréquence inférieure, journalière par exemple, ne permettrait pas d'étudier la forte dynamique journalière de fonctionnement de l'écosystème. Une fréquence journalière conduirait à manquer des évènements tels que l'orage du 05/06/2011 qui a été caractérisé par des variations cumulées de teneur en OD de 8 mg L^{-1} en l'espace de 16h (Figure 22).

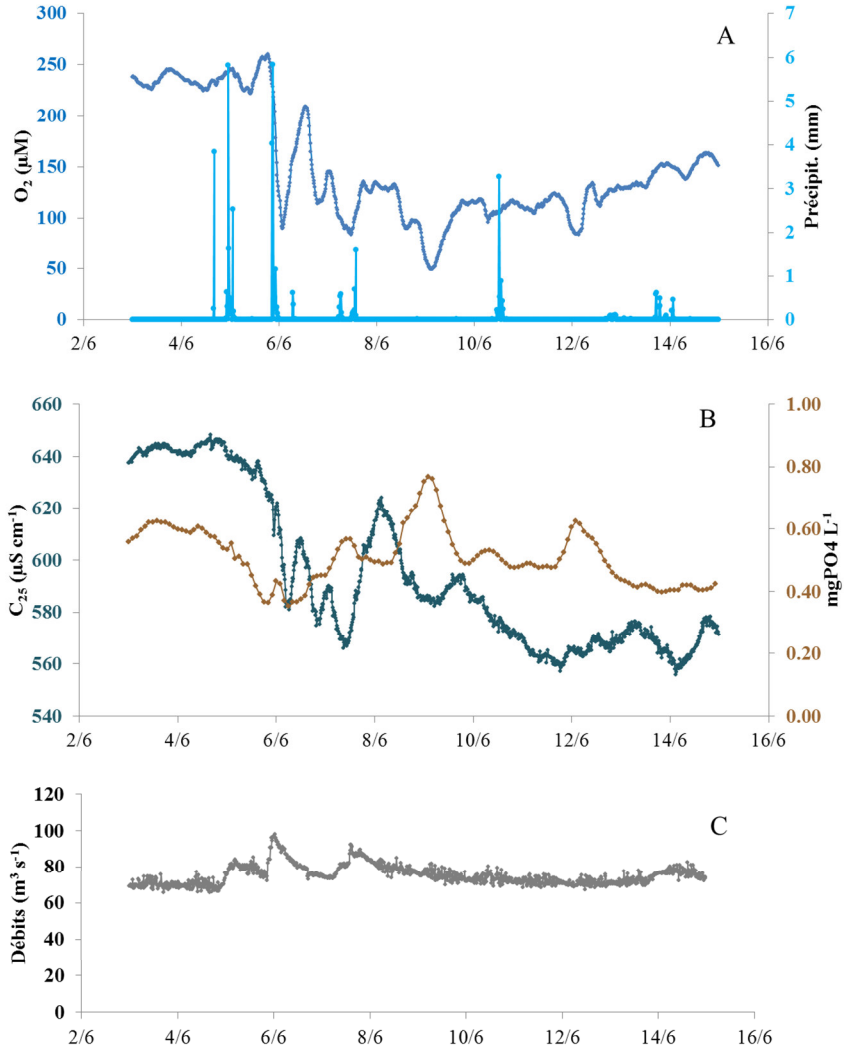


Figure 22 : Variations de concentrations en OD et précipitations sur 15 min (A), C_{25} et concentrations en PRS (B) enregistrées à Bougival du 02 au 14 Juin 2011 et débits calculés à Bougival (C).

Les indicateurs de fonctionnement trophique développés constituent une retranscription fidèle des amplitudes de variations journalières d'OD dont les valeurs maximales peuvent être liées, d'une part, à l'activité phytoplanctonique mais également à de brusques variations des concentrations liées notamment aux rejets de temps de pluie. De fait, étant donné la régularité d'occurrence des cycles d'OD observés sur l'année 2011, nous avons été en mesure de décrire l'évolution métabolique annuelle sur la base de 218 jours exploitables (cf 4.2). Dans ce contexte, lorsque ces indicateurs nous ont fourni des valeurs aberrantes, ne permettant pas de quantifier l'activité métabolique du système, ils ont néanmoins fourni une indication de fonctionnement altéré.

Ainsi, le fait de pouvoir calculer ces bilans métaboliques journaliers à partir d'une intégration subhoraire de l'information va répondre à deux attentes.

En termes de surveillance de la qualité de l'écosystème, ces indicateurs de fonctionnement trophique constituent une réelle mesure intégrée de la santé de l'écosystème car ils sont influencés par une variété de variables de contrôle biotiques et abiotiques (Gessner and Chauvet, 2002; Young and Matthaei, 2004). Le

fait d'inclure ce type d'indicateurs au sein de programme de surveillance est une continuité logique et complémentaire aux approches classiques. L'importance des fonctions écosystémiques est reconnue au sein de la DCE (Bott et al., 2006; Vighi et al., 2006) pour l'évaluation du statut écologique des écosystèmes aquatiques mais leurs implémentations sont rares.

Le calcul des grandeurs métaboliques permet de renseigner sur une base quantitative les flux de C à l'échelle de l'écosystème et d'effectuer des comparaisons sur des aires biogéographiques distinctes. La forte variabilité journalière des processus du métabolisme questionne également les échelles de temps longues suffisantes pour quantifier des bilans annuels solides de ces flux de C. La variabilité journalière des grandeurs métaboliques considérées est ainsi illustrée sur la Figure 23 sur une base mensuelle.

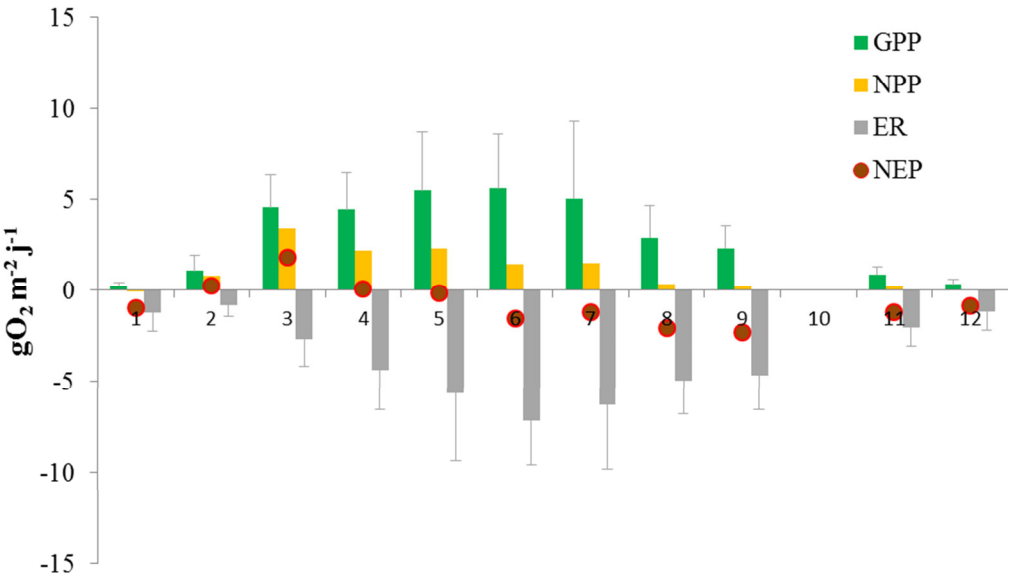


Figure 23 : Moyennes mensuelles (+/- SD) des taux métaboliques journaliers calculés sur l'année 2011 à Bougival.

4.4 La simulation de l'oxygène dissous

Les chroniques HF d'oxygène dissous ont été en parallèle utilisée pour reprendre la simulation de l'oxygène dissous avec le modèle ProSe. Les améliorations et conclusions subséquentes figurent dans Vilmin et al, 2016.

5 La mesure haute fréquence et la simulation associée du phosphore dissous a l'aval de Paris

5.1 Résultats des mesures HF du phosphore dissous

Les séries temporelles de mesures à haute fréquence du phosphore dissous dans la Seine à Bougival ont été affectées par de nombreuses périodes d'absence d'enregistrements. Celles-ci sont liées à trois types de facteurs.

En premier lieu la nouveauté de ce type de capteur, commercialisé en 2010, a entrainé des mises à jour matérielles et logicielles réalisées par le fabricant lui-même. Ce type de procédure est usuel pour les nouvelles technologies de mesures.

Un second facteur tient à la prise en main opérationnelle et à l'optimisation du capteur dans l'écosystème Seine. Nous avons dû adapter des procédures de maintenance, de contrôle de calibration, en éprouver ainsi l'endurance de l'instrumentation par rapport à nos propres capacités de supervision et de détection de défaillances (alimentation, épuisement des cartouches de réactifs, bouchage des crépines de prélèvement).

La troisième raison s'explique par les difficultés d'interfaçage du capteur avec l'automate de gestion ABIN. Lors des phases de test et d'endurance, associées à des défaillances logicielles de communication, l'immobilisation du capteur empêchait l'acquisition des mesures.

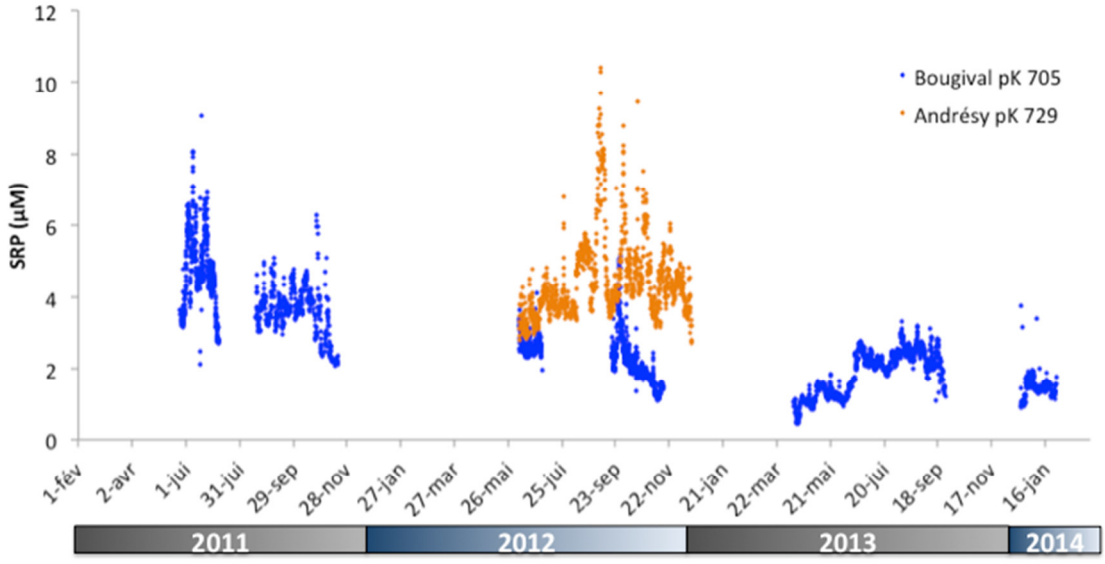


Figure 24 : Mesures haute fréquence du phosphore réactif soluble à Bougival et Andrésy de 2011 à 2014

Le bilan de ces trois années d'acquisition est que le taux de couverture pour les mesures de phosphore est de 50% pour la station Bougival. Pour le cas d'Andrésy, le taux de couverture a été de 100% pendant la phase de test de 2012 qui a duré 6 mois (Figure 24).

La variabilité temporelle des concentrations de P dissous est très importante. Les concentrations peuvent varier d'un facteur 2 à 3 en moins de 48h. Ces observations déjà formulées préalablement (cf rapports Piren Groleau et al., 2011, Groleau et al., 2012) illustrent la nécessité de la haute fréquence pour décrire le

fonctionnement de l'écosystème, tant sur le plan des processus que sur le plan du respect des normes de qualité environnementales imposées par la DCE.

Pour la période de 6 mois au cours de l'année 2012 pendant laquelle les mesures sont ininterrompues à Andrésy (Figure 25), l'analyse de la variabilité temporelle des concentrations en phosphore dissous révèle les observations suivantes :

- La concentration dans la Seine ne descend jamais sous le seuil de 2,5 µM de P (0,24 mg PO_4/L)
- A partir de la mi-août les concentrations en P dépassent régulièrement, pendant plusieurs journées consécutives la NQE fixée à 0,5 mg PO_4/L.
- Trois augmentations significatives de concentrations au delà de la NQE sont enregistrées début septembre, fin septembre et fin octobre.
- La valeur maximale de 10,4 µM (0,99 mg PO_4/L) enregistrée est atteinte le 5 septembre à 19h05.

L'absence de données à Bougival sur une majeure partie de cette période limite l'interprétation que l'on peut réaliser en matière d'origines de sources de ces variations. L'approche adaptée d'interprétation consiste à coupler ces mesures à haute fréquence avec le modèle ProSe.

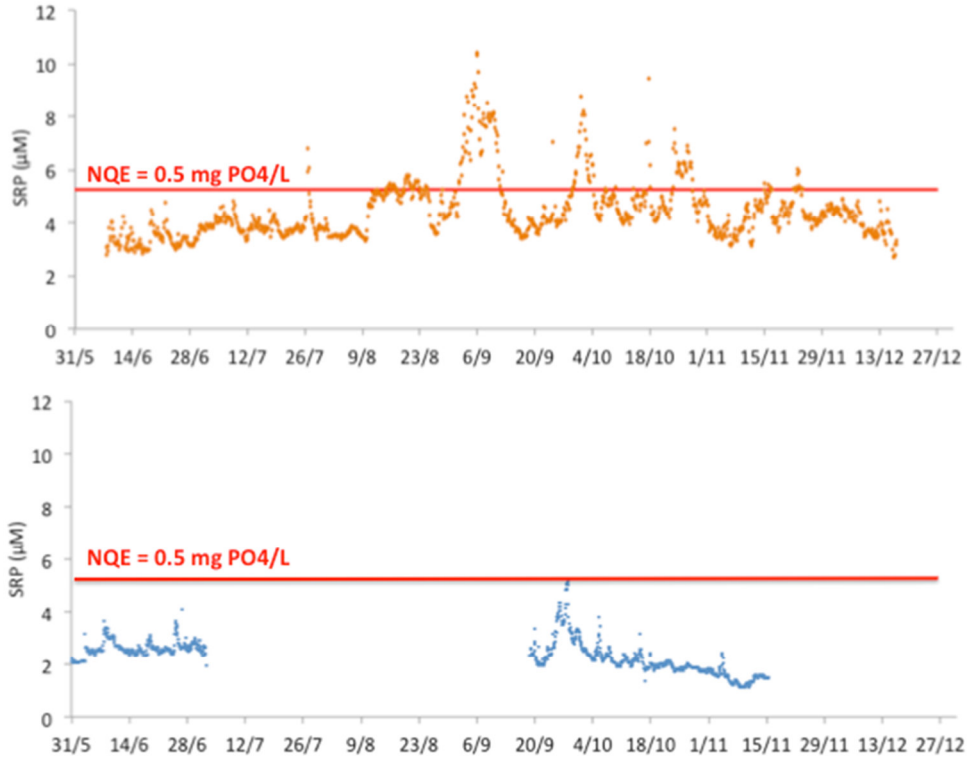


Figure 25 : Mesures à haute fréquence des concentrations en phosphore dissous à Andrésy (en marron) et Bougival (en bleu) de juin à décembre 2012

5.2 Le couplage de l'analyse des données avec les simulations ProSe

Le phosphore réactif dissous (PRD) est simulé sur le même secteur que les dynamiques algales et l'oxygène dissous, depuis Ablon, sur la Seine et Noisiel sur la Marne (Vilmin et al, 2016). Les concentrations amont sont renseignées par les mesures journalières fournies par le SEDIF. Les résultats de simulation sont comparés aux mesures aux stations CarboSeine de Bougival et d'Andrésy.

Avec une description des conditions limites au pas de temps journalier, les formalismes utilisés dans ProSe permettent d'obtenir de bonnes performances sur la simulation des concentrations en PRD et de leur variabilité sur une grande extension spatiale et sur 6 ans, à un pas de temps hebdomadaire (Vilmin et al., soumis b).

Avec cette même description des apports anthropiques au pas de temps journalier, le modèle permet de simuler les chroniques CarboSeine à pas de temps fin aux stations de Bougival (Figure 26) et d'Andrésy (Figure 27). Pour l'année 2012, les RMSE obtenues sur les concentrations en PRD simulées aux stations de Bougival et d'Andrésy sont respectivement de 0,023 mgP.L^{-1} et 0,038 mgP.L^{-1}. Les chroniques simulées et observées aux stations CarboSeine sur l'année 2012 sont fortement corrélées, avec des coefficients de corrélation de 0,85 pour la station de Bougival et de 0,61 pour celle d'Andrésy. La mesure haute fréquence permet également d'accéder à la variabilité à petites échelles de temps des concentrations. La comparaison des variogrammes des concentrations en PRD observées et simulées aux stations CarboSeine montre que la variabilité des concentrations en PRD, qui est correctement simulée le long de l'axe Paris-Poses pour des pas de temps hebdomadaires à pluri-annuels (Vilmin et al., soumis b), est aussi bien reproduite à des pas de temps plus faibles (Figure 28).

Ceci montre que les processus contrôlant les concentrations en phosphore, comme l'adsorption, sont bien simulés par le modèle, même à des pas de temps fins. La loi d'adsorption utilisée dans le modèle est effectivement déterminée sur des expériences en laboratoire de 4 h et son implémentation dans le modèle à des échelles spatio-temporelles plus grandes permet de bien reproduire les interactions entre MES et PRD à pas de temps fin.

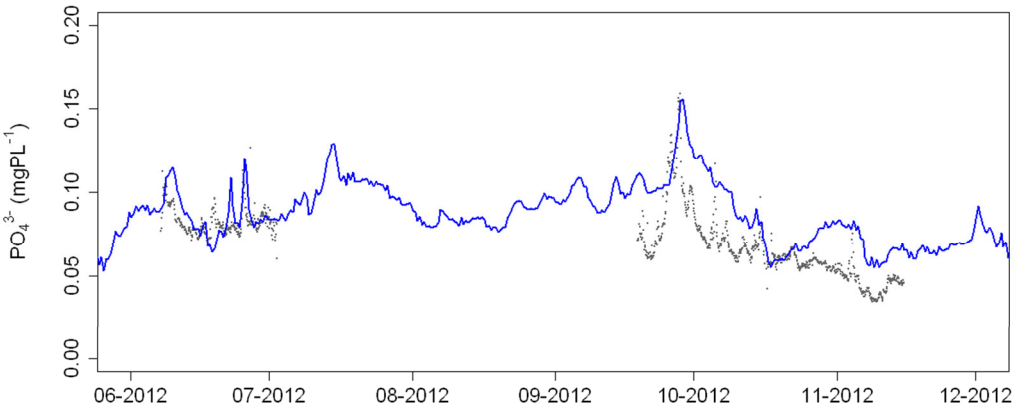


Figure 26 : Phosphore réactif dissous observé (gris) et simulé (bleu) à la station CarboSeine de Bougival

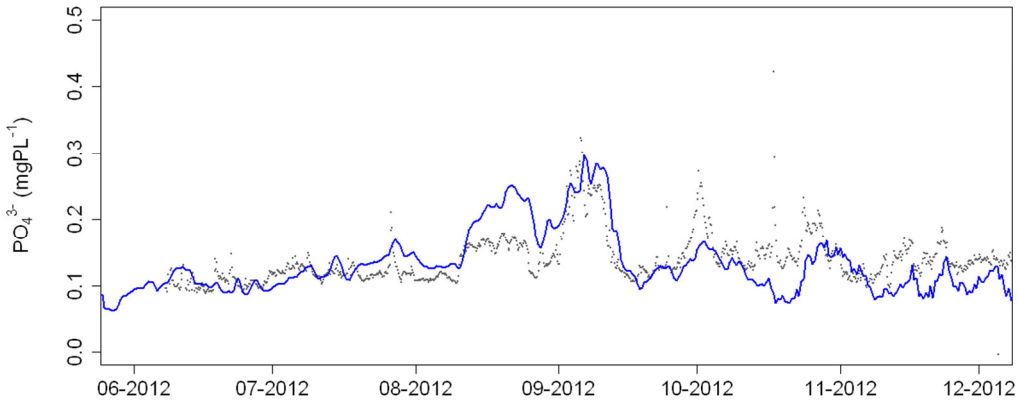


Figure 27 : phosphore réactif dissous observé (gris) et simulé (bleu) à la station CarboSeine d'Andrésy

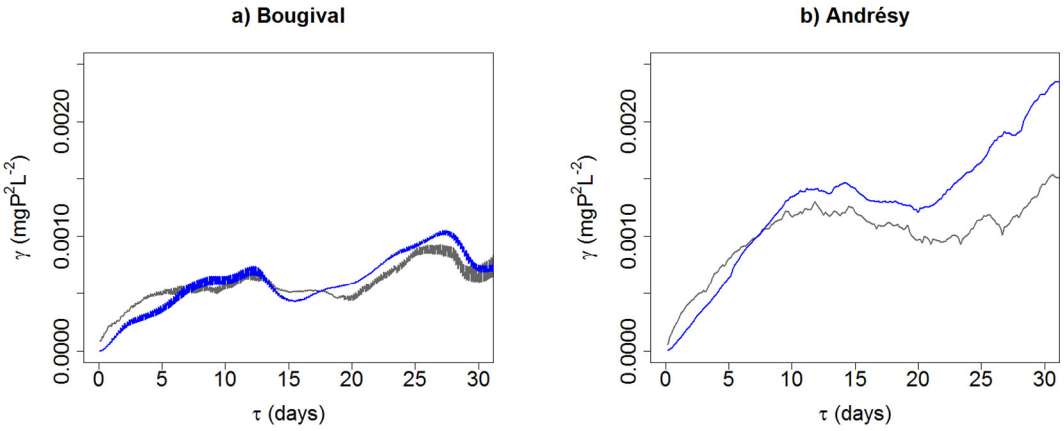


Figure 28 : Variogrammes des concentrations observées (gris) et simulées (bleu) a) à la station CarboSeine de Bougival et b) à la station CarboSeine d'Andrésy

En plus d'estimer les concentrations en espèces dissoutes ou particulaires dans le milieu, le modèle permet d'accéder à des informations qui sont difficilement accessibles par la mesure. Il permet par exemple de tracer l'origine des pics de concentration observés dans le milieu, de quantifier la part de chaque processus biogéochimique dans le contrôle de ces concentrations ou encore de quantifier les interactions entre les différentes espèces biogéochimiques. Les différents flux biogéochimiques affectant les concentrations en PRD sur le domaine simulé (Paris-Poses) sont calculés pour la période 2011-2012 (Figure 29). Les flux abiotiques (diffusion à l'interface eau-sédiment et adsorption) de PRD dominent tout au long de la période simulée. Les flux calculés pendant les deux années 2011 et 2012 sont cependant très différents. Ceci est lié aux caractéristiques hydrologiques de cette période. L'année 2011 a connu une longue période sèche (Figure 30), de mai à décembre. Le flux de MES transporté par l'écoulement pendant cette période est faible et les flux abiotiques et biotiques (minéralisation et prélèvement par les producteurs primaires) sont du même ordre de grandeur. Au cours de l'année 2011, le flux de prélèvement du PRD par les producteurs primaires peut représenter en valeur absolue jusqu'à 1/3 du flux de PRD adsorbé sur les MES minérales et jusqu'à 55% du flux de PRD relargué par diffusion par la couche sédimentaire.

Un flux important de MES est transporté par l'écoulement pendant l'hiver 2011-2012, au cours duquel la quantité de sédiments accumulés dans le chenal double. Cette accumulation conduit à une augmentation des

flux abiotiques d'un facteur 5. L'année 2012 ne connaissant pas de période sèche prolongée (Figure 30), des concentrations en MES importantes sont transportées tout au long de l'année et les flux abiotiques restent de ce fait fortement prédominants par rapports aux flux de minéralisation de la matière organique et de prélèvement par les producteurs primaires.

Ces résultats soulignent l'importance d'une bonne simulation des processus hydro-sédimentaires, qui peuvent avoir un fort impact sur les concentrations en espèces dissoutes comme le PRD. Dans la Seine, les concentrations en PRD sont le plus souvent principalement contrôlées par des flux abiotiques de diffusion et d'adsorption. Pendant les périodes où les concentrations en MES dans la colonne d'eau et l'accumulation de vase sont faibles, la production de PRD par minéralisation et son prélèvement par les algues peuvent devenir non négligeables. Pendant ces périodes, la bonne description de la constitution de la matière organique (notamment par le ratio C/P) et des paramètres physiologiques des espèces phytoplanctoniques a une importance primordiale pour bien simuler les dynamiques de PRD.

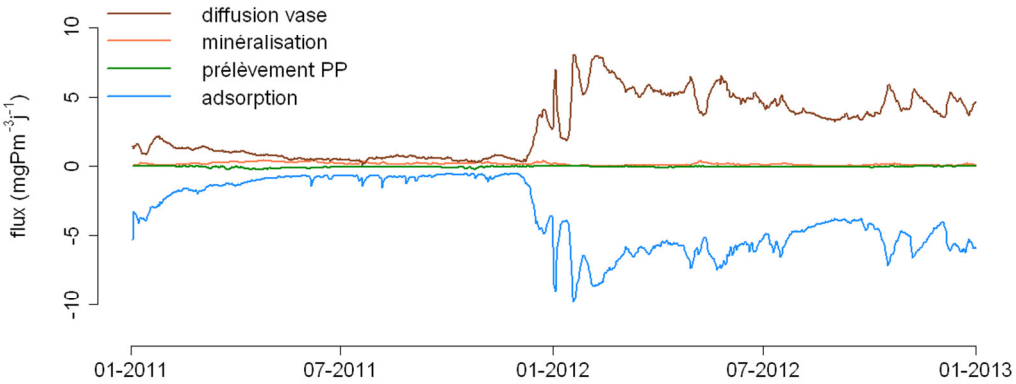


Figure 29 : Flux de PRD simulés avec le modèle ProSe

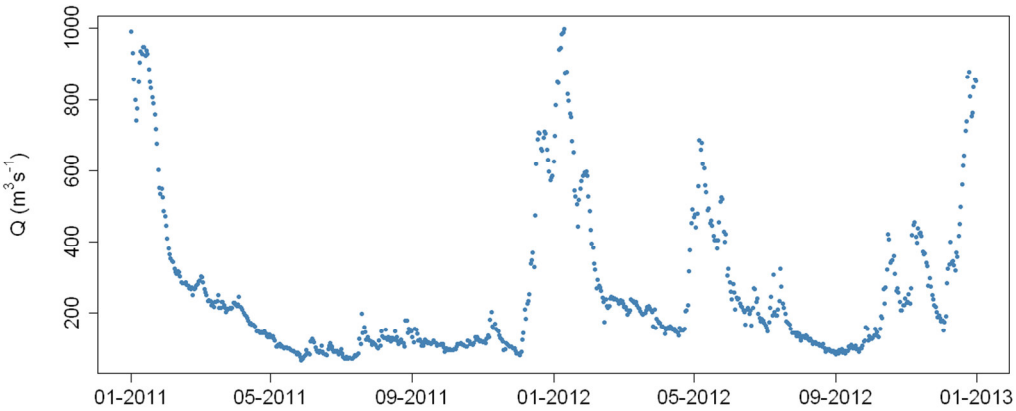


Figure 30 : Débits journaliers mesurés à la station de jaugeage de Paris Austerlitz pour la période 2011-2012

6 Conclusions et perspectives

6.1 Synthèse des connaissances produites pour la communauté scientifique

La méthodologie d'exploitation des séries temporelles haute fréquence utilisée pour calculer les indicateurs journaliers du métabolisme de l'écosystème a été affinée et constitue ainsi une approche robuste pour documenter le fonctionnement trophique de la Seine. Les résultats obtenus pour l'année 2011 démontrent et quantifient le fonctionnement autotrophe de l'écosystème en période d'efflorescences phytoplanctoniques. Sur une échelle annuelle, l'hétérotrophie domine ; résultat par ailleurs observé dans d'autres types d'écosystèmes aquatiques (Duarte et al., 2005). La variabilité inter journalière du fonctionnement trophique reste néanmoins forte. Une étude approfondie des facteurs de contrôle reste encore nécessaire, mais le métabolisme de l'écosystème s'avère très sensible aux périodes de temps de pluie dans le sens de l'hétérotrophie. De manière générale, l'étude des différences d'intensité entre NEP_{light} et ER_{light} en phase éclairée apparaît être une approche pertinente pour mieux contraindre la contribution relative de ces deux processus au sein de la GPP. Enfin la formulation du coefficient d'échange eau-atmosphère doit faire l'objet d'une analyse de sensibilité à ses différents paramètres, car en périodes d'équilibre de l'écosystème autour de la valeur de saturation, une juste détermination des flux eau-atmosphère devient un enjeu important.

En ce qui concerne plus spécifiquement l'oxygène dissous, variable intégrative de l'ensemble du fonctionnement biogéochimique du milieu, plusieurs pistes d'amélioration de simulation de ces différents processus sont envisageables. Tout d'abord, la détermination des paramètres physiologiques des différentes espèces constitutives des blooms permettra d'améliorer l'estimation des flux de production primaire et des variations nycthémérales par le modèle. Ces fluctuations ne sont par exemple pour le moment pas reproduites pendant le bloom de dinoflagellées de mai 2011.

La paramétrisation des échanges aux interfaces, et notamment à l'interface eau-air, a également un impact fort sur les concentrations en oxygène dissous. Pour le moment, un processus de dégazage de l'oxygène dissous est simulé lorsque la concentration dépasse 110% de la saturation. L'augmentation de ce seuil à 130% permet par exemple de correctement reproduire les concentrations en oxygène dissous pendant le bloom de mars 2011. Enfin, une description temporelle fine des rejets anthropiques, comme les déversements d'orage, permettra de reproduire les chutes rapides de concentration en oxygène dissous dans le milieu à la suite d'évènements pluvieux.

Les formalismes utilisés dans ProSe pour simuler les dynamiques phytoplanctoniques permettent de reproduire les successions de blooms pour les deux années d'étude 2011-2012.

Ces premiers tests de simulation de la chronique de chlorophylle à haute fréquence à la station de Bougival montrent tout d'abord l'importance d'une bonne description de la condition limite amont. Une mauvaise estimation de la condition limite amont peut se répercuter sur les concentrations simulées tout au long du domaine. De plus, pour correctement simuler l'évolution des communautés phytoplanctoniques pendant leur transit vers l'aval, la mesure à pas de temps fin des concentrations en chlorophylle a à l'amont doit être couplée à des manipulations permettant de déterminer les espèces ou cortèges d'espèces constitutives de chacun des blooms, ou du moins d'établir une typologie des successions algales plus fine que celle adoptée jusqu'ici, sur la base d'une meilleure connaissance de ces successions (Descy et al., 2012). La mesure haute fréquence proposée par CarboSeine, a minima couplée à des reconnaissances d'espèces, devrait permettre, en quelques années, d'atteindre cet objectif. Il conviendra aussi de valider expérimentalement les valeurs des paramètres physiologiques de ces espèces ou cortèges d'espèces constitutifs, pour le moment estimé numériquement à l'aide de ProSe sur les cas particuliers des années 2011 et 2012. Ainsi La simulation de la croissance de la biomasse phytoplanctonique a fait l'objet d'avancées très significatives grâce à la synergie entre mesures haute fréquence et modélisation. L'amélioration des simulations de la chlorophylle-a dans ProSe est dûe à la fois à une reparamétrisation prospective de certains facteurs de croissance en cohérence avec les observations, ainsi qu'à l'adaptation des conditions limites en fonction du cortège d'espèces phytoplanctoniques présent.

Les concentrations en phosphore réactif dissous sont également bien représentées grâce aux améliorations de la modélisation des processus de transport hydro sédimentaires. Les chroniques simulées et observées aux stations CarboSeine sur l'année 2012 présentent des coefficients de corrélation de 0,85 pour la station de Bougival et de 0,61 pour celle d'Andrésy. La mesure haute fréquence permet d'accéder à la variabilité à petites échelles de temps des concentrations. La variabilité des concentrations en PRD est correctement simulée le long de l'axe Paris-Poses pour des pas de temps hebdomadaires à pluri-annuels mais s'avère aussi bien reproduite à des pas de temps fins.

6.2 Réflexions sur l'extension de CarboSeine I vers CarboSeine II

A court et moyen terme, ces stations de mesures ne pourront fournir les données robustes nécessaires au développement d'outils d'analyses et de représentation de l'écosystème Seine qu'à deux conditions : (1) disposer des ressources humaines suffisantes pour pérenniser le travail de supervision et de maintenance par les équipes du PIREN-Seine tout en maintenant le partenariat avec les équipes techniques du SIAAP (DDP Colombes) jusqu'alors impliquées, (2) anticiper les modalités de gestion et d'entretien du matériel qui vont nécessiter des dépenses de fonctionnement et d'investissement. Ces deux points vont s'avérer critiques dès 2015-2016, lorsque le renouvellement partiel de certains investissements devra être mis en œuvre. La question s'adresse ici aux partenaires institutionnels, qu'ils soient scientifiques, publics ou privés. L'objet est de statuer sur la volonté de maintenir le réseau en place, et définir le type de structure de gouvernance qu'il conviendra d'établir. Après quatre années d'un tel projet, mené grâce à un effort conjoint d'investissement substantiel du DIM R2DS de la Région Ile de France, de recherche et développement de la société Nke, de soutien en moyen de fonctionnement humain, logistiques et matériels du SIAAP, de soutien financier du programme PIREN-Seine, le résultat obtenu est très satisfaisant. Tous les objectifs n'ont pas pu être atteint, mais CarboSeine constitue un type de système de mesure extrêmement novateur, rare en Europe et dans le Monde. Un savoir-faire d'expertise en matière de technologie, de traitement des données, de modélisation est incontestablement à disposition. Tous les acteurs qui ont œuvrés au succès de ce projet ne formule qu'un seul vœux : que CarboSeine puisse poursuivre de nouveaux objectifs.

C'est dans cet esprit que CarboSeine est associé au contrat de plan interrégional État-Régions (CPIER) consacré à la Vallée de la Seine, couvrant la période 2015-2020 et signé le 25 juin 2015. Il a vocation à intégrer les projets et démarches ayant une valeur ajoutée interrégionale, afin de tirer le meilleur parti économique du territoire qui recouvre la Région Normandie et la Région Ile de France.

« La stratégie d'ensemble est déclinée autour de trois axes principaux : concilier environnement et développement, valoriser les flux et les déplacements et permettre l'émergence d'une économie plus innovante. »

Dans ce CPIER la fiche-action « Harmonisation et homogénéisation de la connaissance des milieux » est destinée à permettre la construction d'un programme d'études portant sur la qualité des eaux, sur la mesure des continuités écologiques et leur évolution, ainsi que sur la vulnérabilité de la vallée et du littoral adjacent au regard du changement climatique.

Les actions qui s'y réfèrent auront pour objectif de renforcer la cohérence des dispositifs existants et de couvrir des domaines insuffisamment traités, tant sur l'axe majeur qu'est la Seine elle-même, que sur les cours d'eau adjacents, sur le littoral, et sur le trait de côte.

Dans ce cadre, le Groupement d'Interêt Public (GIP) Seine Aval a sollicité différents organismes publics, ayant en charge la gestion de dispositif de mesures fiabilisés, depuis la baie de Seine jusqu'à l'agglomération Parisienne. Ainsi le réseau CarboSeine mis en place dans le cadre de cette phase 6 du PIREN Seine est inclus dans la réponse à cet appel d'offres. Les équipes du PIREN Seine ont participé à la co-construction du projet

baptisé PHRESQUES, en valorisant le réseau CarboSeine dans le cadre ambitieux du développement de la vallée de Seine.

La poursuite immédiate de ces travaux de recherche consiste à valoriser scientifiquement l'exploitation des mesures haute fréquence en utilisant conjointement l'outil de modélisation ProSe. L'analyse a pas de temps fin des processus implique non seulement une technologie et une fréquence de mesure adaptée, mais également un modèle mathématique de représentation des processus physiques et biogéochimiques. Une compréhension fine des facteurs de contrôle du fonctionnement trophique de la Seine impliquera nécessairement la contribution du modèle ProSe, L'amélioration de la paramétrisation et/ou de la représentation des processus au sein du modèle ProSe s'appuiera réciproquement sur les chroniques haute fréquence in situ. Cela implique que la résolution temporelle ainsi que la qualité des mesures des conditions aux limites soit en adéquation avec les échelles de simulation et de mesure.

Les actions conjointes de mesures et de modélisation ont prouvé que la synergie entre ces deux approches est essentielle. La mesure HF, si précise soit-elle ne permet pas à elle seule d'expliquer l'ensemble des observations. Ainsi le modèle ProSe a plus d'une fois fourni des réponses sur l'origine d'évènements, qu'ils soient saisonniers comme les blooms phytoplanctoniques, ou plus ponctuels comme les épisodes de temps de pluie ou les variations rapides des concentrations en phosphore dissous. De même la simulation ProSe, qui requiert en conditions limite les observations HF, a pu résoudre des processus mal représentés. L'exemple le plus évident concerne les blooms phytoplanctoniques entrainant de fortes sursaturations en oxygène dissous. Sans les données CarboSeine, la modification conceptuelle du modèle consistant à rajouter un type d'algue supplémentaire, n'aurait pas permis la bonne représentation des efflorescences. Il ressort que dans les années à venir, ce couplage devra être encore amélioré. L'identification des observations HF manquantes pour alimenter correctement les conditions limites du modèle doit être une priorité. La station amont Seine, située avant la confluence Seine/Marne, est d'ores et déjà un point critique pour lequel une installation rapide est prioritaire. A l'aval de la Seine, en se rapprochant du barrage de Poses, une réflexion doit être menée sur l'implantation d'une autre station.

Sur cet axe fluvial, la caractérisation de l'impact de l'agglomération parisienne par rapport à l'amont du bassin versant demeure une question toujours en évolution. Les bilans de carbone, et d'éléments nutritifs d'une mégapole dans son écosystème fluvial constituent un objectif ambitieux mais logique dans la continuité des travaux menés dans CarboSeine (Vilmin et al, 2016). Le carbone est ici considéré au sens large comme une unité de mesure de la biomasse, de la matière organique, de l'énergie, de l'impact, du vivant, du non vivant. Les transformations et processus doivent être abordés, l'export, les flux et bilans ne seront robustes qu'avec une approche axée sur les processus. Ces processus sont physiques, chimiques, et microbiologiques (bactérien, archéen, viraux).

L'amélioration des technologies d'instrumentation modifie les capacités de mesures des paramètres de qualité de l'eau, et par là-même les méthodologies de nos recherches. Le projet CarboSeine en a fait la preuve. La mesure haute fréquence change les approches, il n'est plus question seulement de mesurer pour modéliser, mais aussi de modéliser pour interpréter les mesures. L'aller-retour mesures-modèles et les constantes de temps des processus dans l'écosystème fluvial impliquent d'observer à haute fréquence et en continu sur un domaine spatial étendu. La possibilité de pouvoir un jour superviser la qualité et la dynamique trophique d'un fleuve, jusqu'à son estuaire, avec qualification et bancarisation des données, modélisation par assimilation est un objectif potentiel à considérer. Cet objectif ambitieux impliquera de faire évoluer la modélisation couplée aux mesures vers un modèle à assimilation temps réel de données.

7 Références

Aristegi, L., O. Izagirre, and A. Elosegi. (2009). Comparison of several methods to calculate reaeration in streams, and their effects on estimation of metabolism. Hydrobiologia 635 :113-124

Billen G, Garnier J, Hanset Ph. 1994. Modelling phytoplankton development in whole drainage networks : the RIVERSTRAHLER model applied to the Seine river system. Hydrobiologia; 289 :119–37.

Bott, T. L., D. S. Montgomery, J. D. Newbold, D. B. Arscott, C. L. Dow, A. K. Aufdenkampe, J. K. Jackson, and L. A. Kaplan. (2006). Ecosystem metabolism in streams of the Catskill Mountains (Delaware and Hudson River watersheds) and Lower Hudson Valley. Journal of the North American Benthological Society 25 :1018-1044.

Catherine, A., N. Escoffier, A. Belhocine, A. B. Nasri, S. Hamlaoui, C. Yepremian, C. Bernard, and M. Troussellier. 2012. On the use of the FluoroProbe (R), a phytoplankton quantification method based on fluorescence excitation spectra for large-scale surveys of lakes and reservoirs. Water research 46 :1771-1784.

Descy, J.-P., Leitao, M., Everbecq, E., Smitz, J.S., Deliège, J.-F., 2012. Phytoplankton of the River Loire, France : a biodiversity and modelling study. Journal of Plankton Research 34(2), 120-135.

Duarte, C. M., and Y. T. Prairie. (2005). Prevalence of heterotrophy and atmospheric CO2 emissions from aquatic ecosystems. Ecosystems 8 :862-870

Escoffier N. (2014). Apports de la Biogéochimie Haute Fréquence pour l'étude de la qualité de l'eau et la quantification du fonctionnement trophique de la Seine. Thèse de doctorat de l'Institut de Physique du Globe de Paris – Sorbonne Paris Cité.

Escoffier N., Bernard C., Hamloui S., Groleau A., and Catherine A. (2015). Quantifying phytoplankton communities using spectral fluorescence : the effects of species composition and physiological state. J. Plankton Res. (2015) 37(1) : 233–247.

Garnier, J., G. Billen, and M. Coste. 1995. Seasonal succession of diatoms and chlorophyceae in the drainage network of the seine river - observations and modeling. Limnology and Oceanography 40 :750-765

Gessner, M. O., and E. Chauvet. (2002). A case for using litter breakdown to assess functional stream integrity. Ecological Applications 12 :498-510.

Gregor J., Maršálek B. (2004) : Freshwater phytoplankton quantification by chlorophyll a :a comparative study of in vitro, in vivo and in situ methods. Wat. Res. 38 (3) : 517-522.

Groleau A., Escoffier N., Bensoussan N., Flipo N., Poulin M., Vilmin L., Bernard C., Rocher V., Métivier F. Biogéochimie Haute Résolution : Bilan méthodologique et présentation des observations pour l'année 2011. (2011). Rapport Piren Seine 2011.

Groleau A., Escoffier N., Bensoussan N., Flipo N., Poulin Mi., Vilmin L., Bernard C., Rocher V., Métivier F. (2012) Réseau de mesures haute fréquence Carboseine : validation métrologique et indicateurs du fonctionnement trophique. Rapport Piren Seine 2012

Hornberger, G. M., M. G. Kelly, and B. J. Cosby. (1977). Evaluating eutrophication potential from river community productivity. Water research 11 :65-69.

Needoba J.A., Peterson T. D., Johnson K.S. (2012). Method for the Quantification of Aquatic Primary Production and Net Ecosystem Metabolism using in situ Dissolved Oxygen Sensors. in Molecular Biological Technologies for Ocean Sensing. Springer Protocols Handbooks, Chapter 4, pp 73 - 101.

Odum, H. T. (1956). Primary production in flowing waters. Limnology and Oceanography 1 :102-117.

Rocher V., Groleau A., Escoffier N., Garcia-Gonzales E., Pouillaude J., Guerin S., Mailler R., Paffoni C. (2012). Le projet CarboSeine. Présentation des objectifs et premiers résultats. TSM.

Staehr, P. A., D. Bade, M. C. Van de Bogert, G. R. Koch, C. Williamson, P. Hanson, J. J. Cole, and T. Kratz. (2010). Lake metabolism and the diel oxygen technique : State of the science. Limnology and Oceanography-Methods 8 :628-644.

Thibodeaux, L., M. Poulin, and S. Even. (1994). A model for enhanced aeration of streams by motor vessels with application to the Seine river. Journal of Hazardous Materials 37 :459-473.

Vighi, M., A. Finizio, and S. Villa. (2006). The evolution of the environmental quality concept : From the US EPA red book to the European Water Framework Directive. Environmental Science and Pollution Research 13 :9-14.

L. Vilmin, N. Grouz, N. Escoffier, M. Raimonet, G. Billen, C. de Fouquet, J. Garnier, A. Groleau, A. Laverman, J-M. Mouchel, M. Poulin, V. Rocher, N. Flipo (2016), Fonctionnement biogéochimique de la Seine entre l'agglomération parisienne et l'estuaire : rôle des processus benthiques et abiotiques dans les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore. Dans "Biogéochimie de l'axe fluvial", PIREN Seine, Rapport de synthèse 2011-2015.

Winkler L.W. (1888). Die besistimmung des in wasser gelosten sanerstoffen. Berichte der deutsche chemischen geschlschaft, 21 : 2542-2855.

Young R., T. C., Matthaei C. (2004). Functional indicators of river ecosystem health – an interim guide for use in New Zealand Ministry for the Environment - Sustainable Management Fund Contract 2208

Virus entériques humains en Île-de-France[1]

Prevost B[1], Lucas FS[1], Goncalves A[2], Richard F[2], Wurtzer S[3],Moulin L[3]*

[1] LEESU (UMR MA 102, Université Paris-Est, Agro ParisTech), Université Paris-Est Créteil, 61, Avenue du Général-de-Gaulle, 94010 Créteil cedex, France
[2] SIAAP, Direction du développement et de la prospective, 82, Avenue Kléber, 92700 Colombes, France
[3] Eau de Paris, DRDQE, R&D biologie, 33, Avenue Jean Jaurès, 94200 Ivry sur seine, France.

* laurent.moulin@eaudeparis.fr

Sommaire

1. Introduction 172
2. Choix des virus d'intérêt 174
3. Suivi des virus dans l'environnement 178
4. Diversité des virus dans l'environnement 185
5. Conclusion 187
6. Bibliographie 188

1. Introduction

La gastroentérite est une inflammation des tissus du tube digestif entrainant divers symptômes tels que le vomissement, la diarrhée et des douleurs abdominales. Chaque année, cette maladie touche près de 2 milliards de personnes à travers le monde et est à l'origine d'environ 2 millions de décès par déshydratation, principalement au sein des pays en voie de développement. Elle est considérée comme l'une des principales causes de mortalité infantile puisqu'elle est, à elle seule, responsable d'environ 18% des morts d'enfants de moins de 5 ans. Parmi ces décès infantiles, 78% sont observés dans la plupart des pays d'Afrique et d'Asie du sud-est (Farthing et al. 2013). L'impact économique lié à l'ensemble des épisodes de gastroentérites durant une année a été estimé dans plusieurs pays. À titre d'exemples, les coûts annuels engendrés par cette maladie ont été évalués à environ 162 millions d'euros en Angleterre (Lopman et al. 2004), 243 millions d'euros en Australie (Hellard et al. 2003), 135 millions d'euros en Irlande (Rodrigues et al. 2008) et 611 millions d'euros aux Pays-Bas (Friesema et al. 2012).

[1] En bibliographie, cet article sera cité de la façon suivante :
Prevost B. et al., (2016) – Virus entériques humains en Île-de-France. Dans « Biogéochimie de l'Axe Fluvial », PIREN-Seine, Rapport de synthèse 2011 – 2015.

Plusieurs agents étiologiques sont susceptibles d'engendrer une gastroentérite aigüe chez l'Homme:

- les bactéries avec comme principaux agents responsables *Salmonella spp., Campylobacter jejuni, Shigella spp., Escherichia coli, Clostridium difficile, Vibrio cholera et Yersinia enterocolitica*.

- les parasites avec majoritairement une implication de *Cryptosporidium parvum et C. hominis, Giardia intestinalis,* mais également d'amibes (*Entamoeba histolytica*).

- les virus qui sont considérés comme les principaux vecteurs de gastroentérites à travers le monde. En effet, les rotavirus à eux seuls sont considérés par l'organisation mondiale de la Santé (OMS) comme étant responsables d'environ 500 000 morts par an et d'un tiers des cas de gastroentérites à l'échelle mondiale (Farthing et al. 2013). Les norovirus sont à l'origine d'environ 218 000 morts chaque année (Patel et al. 2008) et sont reconnus pour être la principale cause d'épidémies de gastroentérite d'origine alimentaire à travers le monde, avec comme exemple celui des Etats-Unis où les infections par les norovirus représentent plus des deux tiers des gastroentérites liées à la consommation d'aliments contaminés (Acheson et al. 2002). Ces nombreux cas d'épidémies virales d'origines alimentaires justifient parfaitement l'intérêt d'étudier la circulation des virus entériques, mais également leur persistance dans l'environnement.

Or actuellement il existe peu d'études exhaustives sur la dynamique des virus entériques dans l'environnement, et les études publiées se focalisent la plupart du temps sur un ou deux groupes viraux tels que les norovirus, les rotavirus ou les adénovirus.

Et pourtant, l'importante excrétion de particules virales dans les fèces des individus infectés, jusqu'à 10^{11} copies/g (Blacklow and Greenberg 1991), est à l'origine de la contamination virale des eaux usées qui sont aujourd'hui considérées comme le principal point d'entrée des virus entériques dans le cycle de l'eau. Par conséquent les stations d'épuration, ayant en charge le traitement des eaux usées avant leur rejet dans l'environnement, sont confrontées à des eaux fortement chargées en virus entériques humains face auxquels les traitements d'épuration généralement mis en place n'ont qu'une très faible incidence ou tout du moins ne s'avèrent pas suffisants pour éliminer les risques sanitaires associés à leur circulation dans les milieux aquatiques. Ainsi la transmission hydrique de ces particules virales à l'Homme a pu être mise en évidence par de nombreuses études (Hamza et al. 2011). En effet, l'infection d'individus par des virus entériques a pu être constatée suite à la consommation directe d'eau qui n'était pas convenablement traitée ou bien de manière indirecte par le biais d'activités récréatives dans des eaux contaminées, par la consommation de produits agricoles contaminés par les eaux d'irrigation et/ou par les boues utilisées pour l'épandage, mais aussi suite à la consommation de fruits de mer issus de zones conchylicoles contaminées. Si actuellement le suivi de la qualité microbiologique d'une eau de repose sur le suivi d'indicateurs bactériens, ces dernier ne présentant pourtant pas les mêmes caractéristiques que les virus entériques qui sont dans leur ensemble plus résistants dans l'environnement mais également aux différents traitements mis en place au niveau des structures de traitement de l'eau (station d'épuration et usine de production d'eau potable). Pour répondre à cette limite, plusieurs indicateurs viraux, d'origine fécale ou non, ont été proposés mais pour le moment aucun ne semble pertinent pour une utilisation sur différentes matrices hydriques. **À l'heure actuelle, il est donc nécessaire de rechercher directement les virus entériques pour suivre leur circulation et évaluer la qualité virale d'une eau.**

Le but de ce projet a donc été d'étudier la dynamique spatio-temporelle, la diversité et la persistance des virus entériques dans les eaux de surface d'un fleuve en milieu urbain dense. Ce travail s'articule autour de trois grandes parties.

- Choix des virus et mise en place des méthodes d'échantillonnage et de détection
- Campagne d'analyse sur la Seine, la Marne et les rejets, étude des variations spatio-temporelles des concentrations de différents virus entériques au niveau des effluents de stations d'épuration (STEP) et leur impact sur le milieu récepteur
- Evaluation par séquençage haut débit de la diversité de virus entériques humains observée au sein des effluents de STEP. le lien existant entre les cas cliniques de gastroentérites d'origine virale et l'évolution des effluents de STEP à la fois au niveau des charges virales et des diversités génotypiques observées a été analysé.

2. Choix des virus d'intérêt

Sous le nom de virus entériques sont regroupés l'ensemble des virus susceptibles d'infecter et de se répliquer au sein des cellules du tractus gastro-intestinal mais également de transiter à travers l'épithélium intestinal pour gagner un site de réplication extra-intestinal comme c'est le cas des infections hépatiques. Ainsi ces virus sont principalement responsables des infections à l'origine de gastroentérites et des symptômes qui leur sont associés tels que les douleurs abdominales, les épisodes diarrhéiques, les nausées-vomissements, les maux de tête mais également de l'apparition d'autres types d'affections telles les hépatites et l'apparition de troubles neurologiques (méningites et paralysies flasques aigües). Cependant, il est à noter que la majorité de ces infections virales sont asymptomatiques ou pauci-symptomatiques (Simpson et al. 2003).

Les virus entériques sont des virus non enveloppés composés d'un génome et d'une capside icosaédrique présentant tous deux des caractéristiques très diverses d'une famille de virus à une autre. À la suite d'une infection, ces particules virales sont majoritairement excrétées dans les selles de leur hôte. Leur transmission s'effectue exclusivement par la voie oro-fécale et peut être soit directe de personne à personne ou par aérosolisation soit indirecte par le biais d'aliments ou d'eau contaminés (Sair et al. 2002). Les familles auxquelles appartiennent les virus entériques humains, sont répertoriées dans le tableau 1.

2.1.1. Contamination des eaux usées

Les eaux usées font donc figures de portes d'entrée pour les particules virales excrétées via les fèces humaines. À travers le monde, de nombreuses études ont évalué les fréquences de détection ainsi que les concentrations des virus entériques dans les eaux usées. À titre d'exemple, en Norvège en moyenne 10^5 copies/L d'AdV, de NoV GI et GII ont été retrouvées au sein des eaux usées avec des pics de contamination de l'ordre de 10^7 copies/L principalement observés durant la période hivernale ce qui présente une cohérence avec les périodes épidémiques de ces virus (Grøndahl-Rosado et al. 2014). En Amérique du Sud, des charges virales similaires ont été observées pour les rotavirus A, les NoV ainsi que pour les HAstV (Victoria et al. 2014). Une autre étude, cette fois ci menée au Japon rapporte des charges virales qui oscillent au cours de l'année entre 10^4 et 10^7 copies/L pour les AdV, les NoV GI et GII et entre 10^4 et 10^5 pour les EV (Katayama et al. 2008).

Les EV sont également très fréquemment identifiés dans les eaux usées (Afrique du Sud, Etats-Unis, Pays-Bas, Espagne). Une grande partie de ces études s'intéressent aux NoV du fait qu'ils tiennent une place importante en clinique. La plupart des virus entériques ont une période épidémique ayant lieu durant l'hiver et cela se répercute donc sur les charges virales observées au sein des eaux usées en entrée de STEP. Sima et al. (2011) ont ainsi mis en évidence le caractère saisonnier des NoV avec une charge virale maximale durant la période hivernale, comprise entre 10^5 et 10^9/L d'eaux usées et une charge minimale durant l'été qui est comprise entre 10^2 et 10^5 copies/L. La comparaison des charges virales d'une étude à une autre peut s'avérer difficile du fait de l'existence de plusieurs facteurs susceptibles d'entrainer de fortes variations tels que le volume de l'échantillon filtré, le protocole de concentration virale adopté, le nombre d'habitants raccordé à la STEP étudiée mais aussi en fonction des traitements mis en place au sein des STEP.

Tableau 1: Principaux virus entériques humains susceptibles d'être observés dans les eaux environnementales (ARN : acide ribonucléique ; sb : simple brin).

Famille	Genre	Espèce	Nombre de génotypes humains	Taille capside (nm)	Taille génome (pb)	Type de génome	Maladie
Adenoviridae	*Mastadenovirus*	Adénovirus humains	68	70 à 90	30000 à 38000	ADN db	Conjonctivite, gastroentérites, respiratoire, urinaire
Astroviridae	*Mamastrovirus*	Astrovirus humains	8	28 à 30	6800 à 7900	ARN sb (+)	Gastroentérite
Caliciviridae	*Norovirus*	Norovirus humains	GI (9), GII (19) et GIV (1)	27 à 35	7700	ARN sb (+)	Gastroentérite
	Sapovirus	Sapovirus humains	GI (7), GII (7), GIV (1) et GV (2)	30 à 38	7700	ARN sb (+)	Gastroentérite
Hepeviridae	*Orthohepevirus*	Virus de l'hépatite E	> 4	26 à 34	7200	ARN sb (+)	Hépatite
Picornaviridae	*Cosavirus*	Cosavirus	34	30	7600	ARN sb (+)	Gastroentérite suspectée
	Enterovirus (EV)	EV-A	25	22 à 30	7100 à 8900	ARN sb (+)	Paralysie flasque, méningite, myocardite, respiratoire, conjonctivite, gastroentérite
		EV-B	63				
		EV-C	23				
		EV-D	5				
	Hepatovirus	Virus de l'hépatite A	3	27	7500	ARN sb (+)	Hépatite
	Kobuvirus	Virus Aichi	3	30	7000 à 8200	ARN sb (+)	Gastroentérite suspectée
	Salivirus	Salivirus	1	30	8000	ARN sb (+)	Gastroentérite suspectée
Reoviridae	*Rotavirus*	Rotavirus	56 types G et 37 types P	60 à 80	18500	ARN db	Gastroentérite

2.1.2. Contamination des eaux usées traitées

Les traitements mis en place au sein des STEP tels que les boues activées, le lagunage et parfois même un traitement de filtration ou de désinfection sont susceptibles d'entraîner un abattement de la charge virale même s'ils ne sont pas mis en place pour éliminer spécifiquement les particules virales. Kitajima et al. (2011) ont comparé les charges de NoV mesurées en entrée avec celles mesurées en sortie dans une STEP utilisant des traitements de boues activées et une étape de chloration finale. La concentration de NoV en entrée était comprise entre 10^4 et 10^7 copies/L tout au long de l'année de prélèvement tandis qu'en sortie un abattement entre 2 (99%) et 4 $\log_{10}$ (99,99%) pouvait être observé. Une autre étude réalisée en Italie a révèlé pour les mêmes types de traitement que l'étude précédente, un abattement de la charge adénovirale compris entre 0,5 et 3 $\log_{10}$ (68,38% et 99,9%) (Carducci et al. 2008). Simmons et Xagoraraki (2011) ont comparé les réductions de charge virale des AdV et des EV dans différentes STEP après chaque type de traitement appliqué. Ainsi à la suite des traitements basés sur des boues activées, un abattement d'environ 2 $\log_{10}$ (99%) pour les AdV et entre 2,5 et 4 $\log_{10}$ (99,5% et 99,99%) pour les EV a été observé. Suite à ce traitement par boues activées, un traitement au chlore ou aux UV était appliqué entrainant une réduction virale supplémentaire inférieure à 1 $\log_{10}$ (90%) pour les AdV comme pour les EV. L'efficacité des traitements sur la charge virale globale est dépendante de plusieurs facteurs tels que la charge virale entrante, le temps de séjour au sein de la STEP mais également la température et l'ensoleillement. Certaines études suggèrent que les virus entériques s'agrègent entre eux ou à de la matière organique, ce qui les rendrait plus résistants aux traitements de désinfection tels que les ultraviolets, l'ozonation et la chloration (Wigginton and Kohn 2012), favorisant ainsi la persistance de populations plus sensibles. Au contraire, d'autres auteurs ont montré que l'inactivation de bactériophages MS2 par les radiations naturelles était augmentée par la formation de radicaux oxygénés provenant de la dégradation de matières organiques (Kohn et al. 2007).

2.1.3. Contamination des eaux de surface

Malgré l'abattement viral lié aux traitements des STEP, leurs effluents sont susceptibles de contenir de fortes charges virales et sont évacués dans des eaux douces de surfaces tels que les rivières ou les lacs (Grøndahl-Rosado et al. 2014). La charge virale observée au sein des eaux de surface va donc essentiellement dépendre du nombre de personnes raccordées au réseau d'assainissement, de l'efficacité des traitements de la STEP, du nombre de virus associés à des particules sédimentables qui sont donc susceptibles de sédimenter très rapidement et du facteur de dilution entre l'effluent de STEP et le milieu récepteur. Kishida et al. (2012) ont analysé 52 échantillons d'eau issue d'une rivière traversant la ville de Tokyo et ont montré une fréquence de détection de 54% pour les NoV GI, de 63% pour les NoV GII et de 44% pour les AdV avec des concentrations variant entre 10 et 10^4 copies/L au cours du temps. Le même type d'étude a été mené en Slovénie avec des fréquences de détection de 17,5% pour les RV-A, entre 33 et 38% pour les NoV GI et GII et de 23% pour les HAstV (Steyer et al. 2011). Le VHA a pu être détecté dans 30% des échantillons d'eau collectés à Singapour (Aw and Gin 2011) et dans 92% des échantillons au Brésil (De Paula et al. 2007) avec des charges virales pouvant atteindre jusqu'à 10^4 copies/L. Cependant, très peu d'études mettent en évidence la présence de VHA dans les cours d'eau européens. La population des pays européens présente une séroprévalence aux VHA relativement faible ce qui suggère une cohérence entre l'épidémiologie clinique et la contamination virale des eaux. Schets et al. (2008) ont suivi pendant un an la qualité virale de l'eau issue principalement de lacs à usages récréatifs ont ainsi pu détecter la présence de NoV, d'EV et de rotavirus A avec des fréquences de détection respectives de 28%, 50% et de 69% tandis qu'aucun VHA et VHE n'a été détecté.

Sur la base de ces données nous avons donc développé un ensemble de méthodes moléculaires permettant la détection des virus dans les eaux (adénovirus, astrovirus, cosavirus, entérovirus, norovirus de génogroupes I et II, rotavirus, salivirus, sapovirus, virus Aichi et les virus de l'hépatite A et E).

3. Suivi des virus dans l'environnement

3.1.1. Campagne de prélèvement et méthode d'analyse

La bonne réalisation de ces travaux a tout d'abord nécessité le développement de plusieurs outils. En effet, il a été nécessaire de mettre au point une méthode de concentration virale contrôlée permettant ainsi la validation des mesures de charges virales afin de pouvoir les comparer entre eux. Il a également été nécessaire de développer plusieurs outils de détection par biologie moléculaire permettant de détecter les souches circulantes actuelles et qui présentent des limites de quantification similaires pour les différents virus. D'autre part, des travaux préliminaires concernant la variabilité spatio-temporelle de la charge virale dans le cours d'eau étudié, la Seine, ont été menés afin d'établir un plan d'échantillonnage pertinent.

Une première étude focalisée sur les *Enterovirus*, (Wurtzer et al 2014) a permis de juger la pertinence de l'utilisation de kits commerciaux de détection de virus entériques sur des matrices environnementales d'eau. La plupart de ces kits se sont avérés peu performants par rapport aux outils que nous avions développés, notamment du fait d'une sensibilité aux inhibiteurs présents dans les matrices hydriques. De plus, les résultats obtenus soulignaient que ce type d'échantillon était susceptible d'affecter les rendements d'extraction des acides nucléiques. Ils rappelaient la nécessité de mettre en place des contrôles des étapes d'extraction et d'amplification, pas toujours présents dans les kits commerciaux, permettant de s'assurer des résultats obtenus. Dans un dernier temps, ce nouvel outil de détection, conçu *in silico* en intégrant les séquences de variants viraux les plus récents disponibles, a été éprouvé sur des échantillons environnementaux. Le génotypage des virus détectés a permis de confirmer expérimentalement la capacité de cet outil à détecter un large spectre d'*Enterovirus*. Nous en avons donc conclu qu'il était nécessaire de développer des outils d'analyse pour mener à bien l'étude de la dynamique virale en Seine.

Cette stratégie de développement *in silico* des sondes et amorces et leur validation grâce à un souchier viral présentant la diversité des virus rencontrés a été appliqueé à l'ensemble des virus d'intérêt.

Avant d'initier la campagne de prélèvement, nous avons évalué la variabilité temporelle de la charge virale grâce à la mise en place de prélèvements visant à comparer la représentativité d'un prélèvement ponctuel par rapport à un prélèvement moyen sur 24h. Pour se faire, un prélèvement ponctuel de 10L a été réalisé à trois moments distincts de la journée (matin, soir et matin) ainsi qu'un prélèvement moyen sur 24h. Ce prélèvement moyen sur 24h a été réalisé à l'aide d'un préleveur automatique permettant d'effectuer des prélèvements de 500 mL toutes les heures pendant 24h. Ensuite, les charges virales observées pour chaque échantillon ont été comparées les unes avec les autres.

Aucune différence significative entre les concentrations de chacun des virus retrouvés dans ces échantillons n'a pu être constatée (Figure 1) et la comparaison de la charge virale propre à chaque virus et à chaque échantillon durant les 3 campagnes prélèvement n'a montré aucune différence significative après la réalisation d'un test de Friedman. Ainsi la p-value était de 0,151 pour les adénovirus, de 0,055 pour les virus Aichi, de 0,771 pour les cosavirus de 0,405 pour les NoV GI, de 0,370 pour les NoV GII et de 0,609 pour les rotavirus de type A.

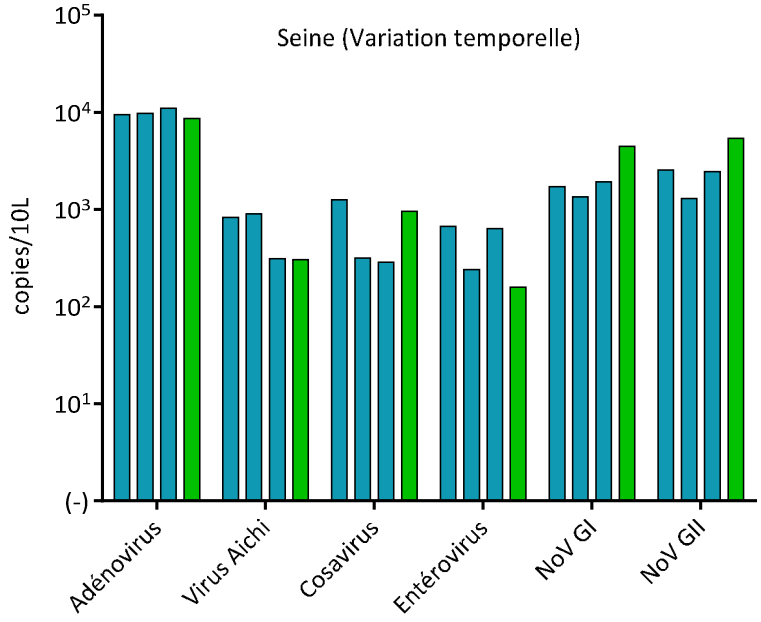


Figure 1 : Evaluation de la variabilité temporelle de la charge virale dans la Seine (prélèvement moyen sur 24h en vert et prélèvements ponctuels en bleu). Données issues d'une seule campagne de prélèvement qui était représentative des trois campagnes réalisées. Seuls les virus entériques pour lesquels une charge virale a pu être observée ont été représentés.

L'étude de la variabilité spatiale a, elle, été menée en prélevant 3 échantillons ponctuels de 10L dont un a été prélevé rive droite, un autre au centre de la rivière (la Seine) et un dernier au niveau de la rive gauche. L'analyse statistique de la charge virale de ces échantillons n'a pas révélé de différence significative d'un échantillon à l'autre (Figure 2). L'ensemble des expérimentations concernant l'étude de la variabilité temporelle et spatiale ont chacune été réalisées en triplicat. La comparaison de la charge virale propre à chaque virus et à chaque échantillon durant les 3 campagnes prélèvement n'a montré aucune différence significative après la réalisation d'un test de Friedman. Ainsi la p-value était de 0,999 pour les adénovirus, de 0,930 pour les virus Aichi, de 0,652 pour les cosavirus de 0,480 pour les NoV GI, de 0,530 pour les NoV GII et de 0,052 pour les rotavirus de type A.

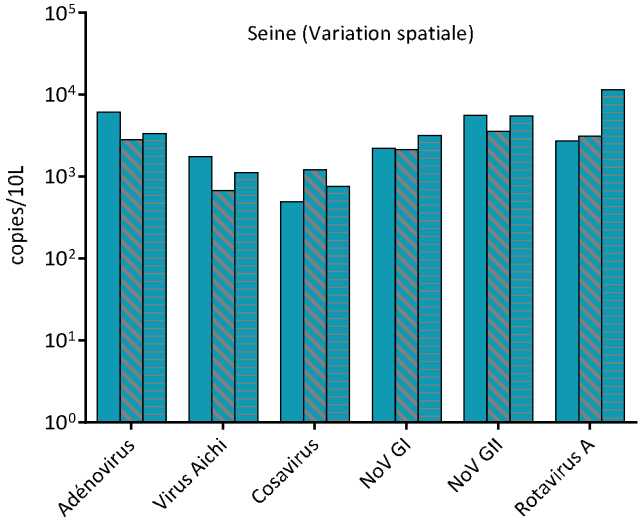


Figure 2 : Evaluation de la variabilité spatiale de la charge virale dans la Seine (prélèvement rive gauche en bleu plein, au centre en bleu hachurée et rive droite en bleu rayé). Données issues d'une seule campagne de prélèvement qui était représentative des trois campagnes réalisées. Seuls les virus entériques pour lesquels une charge virale a pu être observée ont été représentés.

Au vu des résultats de ces travaux préliminaires, nous avons donc opté pour une stratégie de prélèvements basée sur de l'échantillonnage ponctuel. Le choix des points de prélèvements a été établi en prenant en compte les rejets de STEP, les points de la Seine (milieu récepteur) en amont et en aval de ces différents rejets de STEP et les affluents de la Seine afin d'en étudier l'impact sur les flux viraux en Seine. La campagne de prélèvement est présentée sur la figure 3

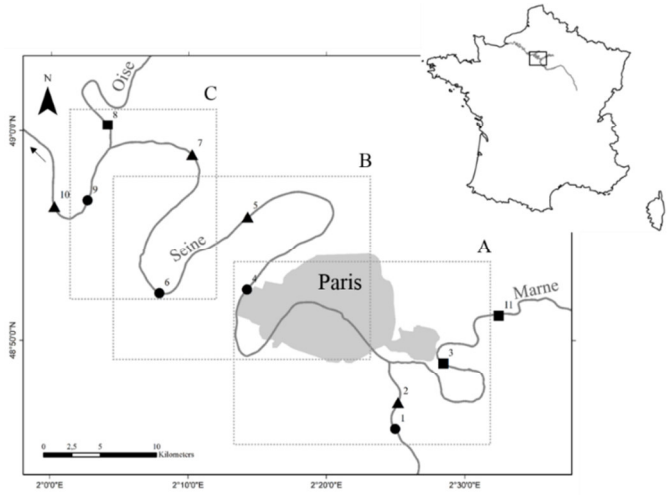


Figure 3. Cartographie des points de prélèvement sur la Seine ●, ses affluents ▪ et les stations d'épuration Δ. Cette portion d'étude la Seine a été sub-divisée en 3 sections notées A, B et C.

3.2. Résultats

Cette campagne a permis d'une part de caractériser les variations temporelles de la charge virale et de la diversité des populations circulantes. D'autre part, l'influence des rejets de stations d'épuration (STEP) sur la contamination virale de ce cours d'eau a également été évaluée. Un contrôle global de la méthode, basé sur un adénovirus 5 modifié, a été utilisé. Des contrôles spécifiques des étapes d'extraction des acides nucléiques et d'amplification génomique ont été inclus également et ont permis la validation des résultats. Ces dernier sont présentés sur la figure 4

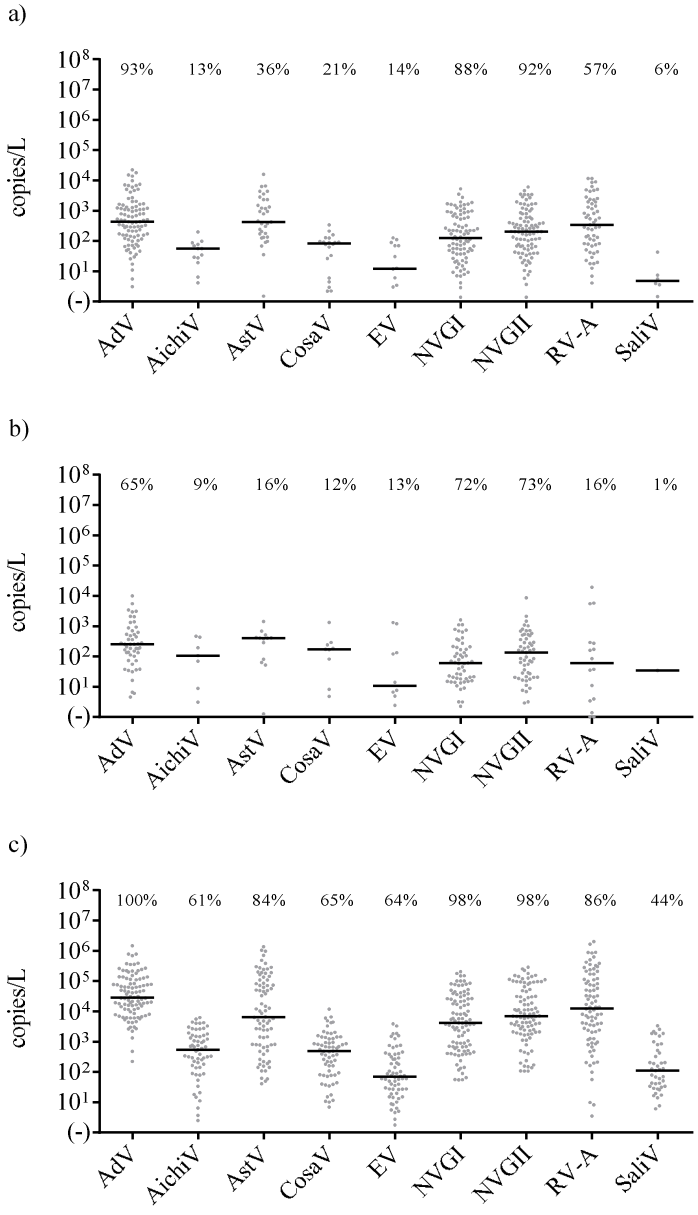


Figure 4. Concentrations et occurrences de virus entériques mesurées dans les échantillons d'eau de Seine (a), d'affluents de la Seine (b) et d'effluents de station d'épuration (c).

Les résultats montrent que les adénovirus, les astrovirus, les rotavirus, ainsi que les norovirus de génogroupe I et II constituaient les populations virales les plus abondantes et présentant les plus

fortes occurrences dans les échantillons d'eau de Seine (4.a), d'eau d'affluents (4.b) et de rejets de station d'épuration (4.c). Pour la première fois, une étude française met en évidence la présence de virus Aichi, de cosavirus et dans une moindre mesure de salivirus dans des effluents de station d'épuration, ainsi que dans des eaux de surface. Aucun virus des hépatites A et E n'a été mis en évidence au cours de cette étude.

L'analyse des indicateurs fécaux bactériens (*E. coli* et *Enterococcus fecalis*) n'a pas permis de mettre en évidence une corrélation significative entre la présence de pathogènes viraux et celle de ces indicateurs de contamination fécale (figure 5).

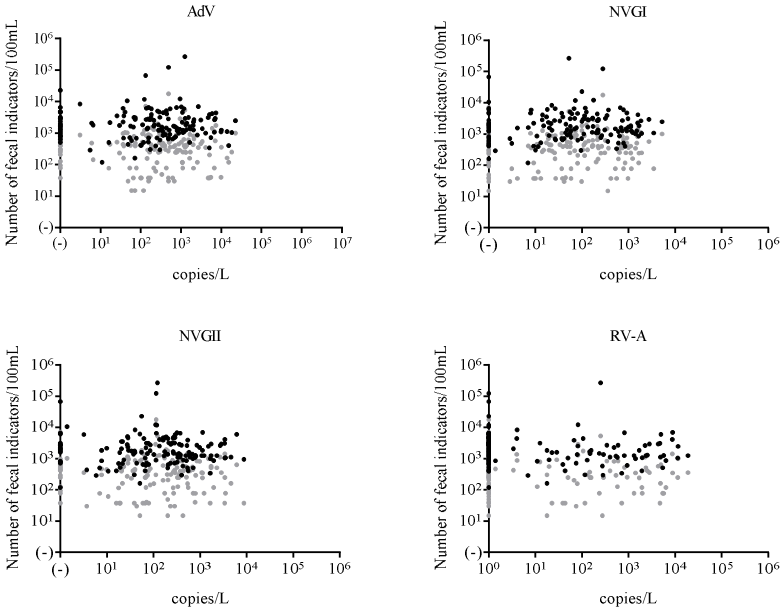


Figure 5. Corrélation entre les charges virales mesurées et la quantité d'indicateurs fécaux (E. coli et *enterocques*) dans des eaux de surface (n = 150)

L'influence de l'agglomération parisienne a été estimée en comparant les charges virales mesurées dans les échantillons les plus en amont et en aval sur la Seine de cette étude et montre que les charges virales en aval étaient significativement plus élevées que celles mesurées en amont pour les populations virales majoritaires retrouvées.

L'analyse du flux viral journalier a permis (i) d'étudier l'impact réel des rejets de stations d'épuration sur la contamination viral de la Seine mais également (ii) d'observer l'absence de rejet viraux non pris en compte dans notre plan de prélèvement. Pour modéliser la contribution des affluents et des effluents de STEP, la Seine a été scindée en 3 sections notées A, B et C (figure 3). Les résultats présentés sur la figure 7 montrent que, pour chacune des sections analysées, le flux viral mesuré en aval de la portion correspond à la somme du flux mesuré en amont, du flux viral provenant des effluents de STEP et du flux viral issu des affluents (cas des sections A et C uniquement), ce qui valide nos résultats et démontre l'absence de rejets alternatifs majeurs viraux important dans les eaux de surface. Les résultats soulignaient également la contribution majoritaire

des effluents de STEP à la contamination de la Seine, tandis que la contribution des affluents (Marne et Oise) demeurait l'essentiel du temps très minoritaire.

De plus, les flux viraux les plus importants ont été enregistrés sur la période de décembre 2013 à mars 2014 et résultaient principalement d'une augmentation des flux viraux issus des effluents de STEP. Par ailleurs, l'augmentation des taux d'incidence des diarrhées aigües en Ile de France (données issues du réseau Sentinelles) était en accord avec l'augmentation des flux viraux dans les effluents de STEP sur la même période (trait grisé, figure 7).

3.3. Etat des lieux de la contamination virale

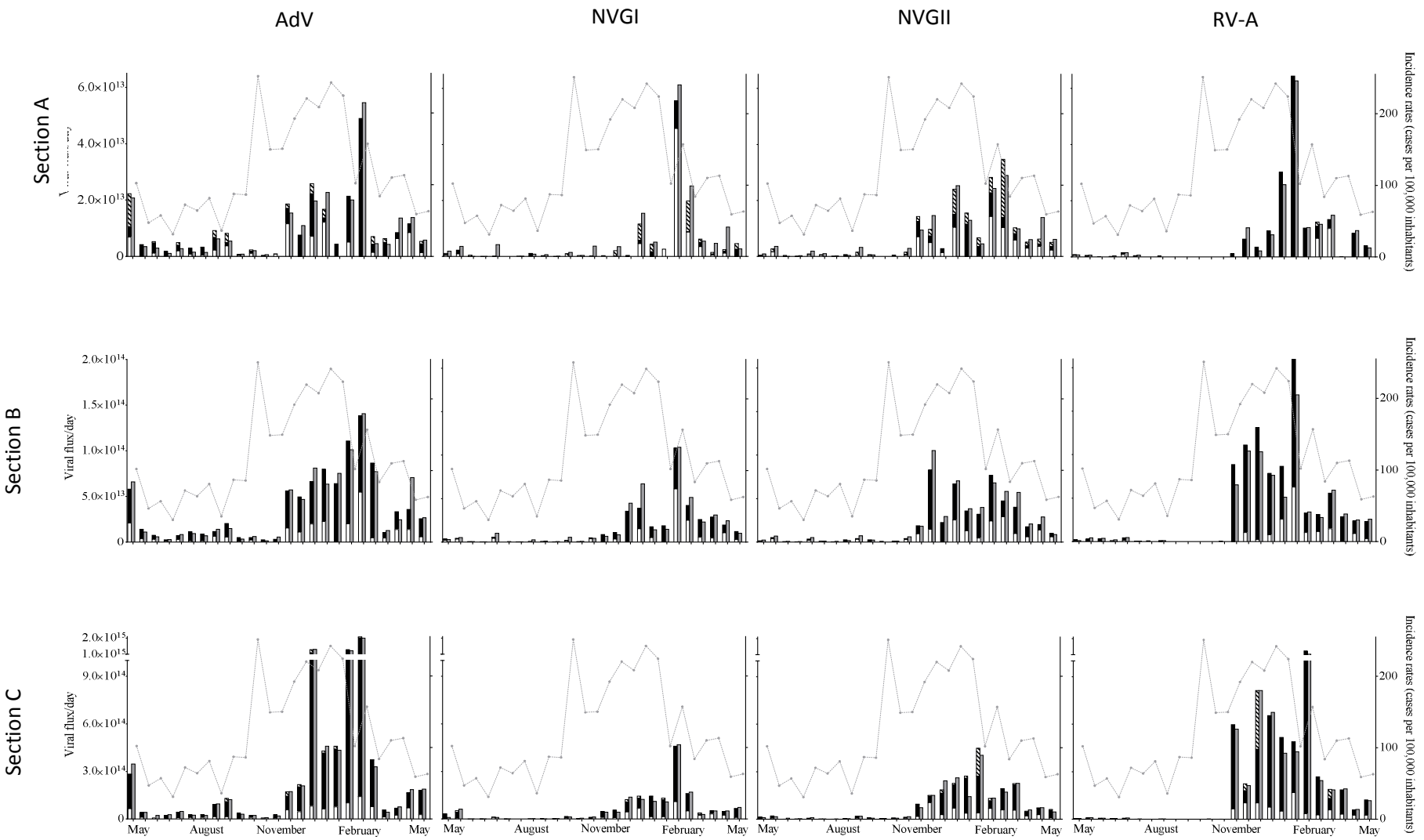
Le calcul des flux viraux s'est avéré une approche pertinente dans l'identification des sources de contamination virale de la Seine puisqu'il a permis la prise en compte du débit de chaque rejet et du débit du milieu récepteur, dans le cas de notre étude la Seine, et de prendre en compte les effets de dilutions. Ainsi, les effluents de STEP ont été identifiés comme les principaux contributeurs de pollution virale du bassin versant étudié. La mise en place de traitements de désinfection des particules virales au niveau des STEP pourrait permettre de limiter la circulation de la quasi-totalité des virus entériques humains dans les milieux hydriques. De plus, sur les 90 km de tronçon urbain de la Seine qui ont été étudiés, une accumulation des flux viraux a été observée. Ce constat souligne d'une part la capacité des particules virales à persister dans l'environnement et d'autre part une sédimentation de ces particules virales relativement faible ou tout du moins équivalente à la quantité de virus remobilisés par remise en suspension des sédiments.

Les charges virales mesurées au niveau des effluents de STEP, et donc par extension celles mesurées dans les rivières, suivent un effet saisonnier au même titre que la plupart des virus entériques. En effet, au vu des données issues du réseau Sentinelles, une cohérence a pu être observée entre l'état sanitaire de la population raccordée à un système de traitement des eaux usées et les variations de charges virales observées en sortie de STEP.

Etant donné, que l'eau de la Seine est utilisée comme source de captage par les usines de potabilisation, il serait intéressant de voir si durant la période hivernale où les charges virales observées sont les plus importantes, avec des valeurs pouvant aller jusqu'à 1,16 x 10^4 copies/L uniquement pour les rotavirus de type A dans la Seine, les traitements au niveau de ces usines de potabilisation ne nécessiteraient pas des ajustements.

Figure 7 (page suivante). Flux viraux mesurés pour les populations virales majoritaires sur différentes portions de la Seine.

Pour chaque série de prélèvements, l'histogramme de gauche correspondait à la somme du flux viral amont ▭, du flux viral des effluents de STEP ■ et du flux d'un affluent ▨. L'histogramme de droite représente le flux viral mesuré en aval de la section de Seine ▭. Le taux d'incidence de diarrhées aigües au sein de la population en Ile de France était représenté par la courbe - -●- -.


AdV
NVGI
NVGII
RV-A
Section A
Section B
Section C
Viral flux/day
Incidence rates (cases per 100,000 inhabitants)
May
August
November
February
May

4. Diversité des virus dans l'environnement

À l'heure actuelle, l'essentiel des données épidémiologiques concernant les infections liées aux virus entériques repose sur des études réalisées sur des selles humaines généralement isolées en clinique. Pourtant de nombreuses études mettent en évidence que ce type d'infection n'engendre que très rarement des symptômes sévères nécessitant une hospitalisation ou une consultation spécialisée (Barrabeig i Fabregat et al. 2010, Meliopoulos and Schultz-Cherry 2013, Simpson et al. 2003). Par conséquent, les données épidémiologiques ne pourraient être qu'un reflet biaisé des souches virales circulant au sein de la population. Le chapitre précédent portant sur le suivi de la contamination virale d'une rivière réceptrice des effluents de STEP a mis en évidence une cohérence entre l'état sanitaire de la population raccordée à un système de traitement des eaux usées et les charges virales observées au niveau des effluents de STEP (Prevost et al. 2015). Ces résultats ont aussi montré qu'il y avait une grande variété de virus entériques présents dans les effluents de STEP et les eaux de surface, avec des prévalences différentes entre les groupes viraux, notamment les norovirus, les adénovirus et les rotavirus prédominaient dans les eaux usées et les eaux de surface. Les astrovirus étaient également présents à des concentrations et des fréquences de détection élevées dans l'ensemble des matrices d'eau analysées. Les rotavirus, les norovirus et les astrovirus sont considérés comme les principaux agents étiologiques de gastroentérites virales chez des individus de tout âge confondu au niveau mondial (Higgins et al. 2012). Alors que de nombreuses études portent sur la diversité des norovirus circulant dans l'environnement, peu d'études se sont intéressées à la diversité des astrovirus et des rotavirus dans l'environnement. Le fait que les rotavirus soient constitués d'un génome segmenté et que leur identification soit réalisée sur plusieurs segments rend les études de diversité très complexes dans l'environnement.

Nous avons donc analysé ici la diversité des souches d'HAstV, de NoV GI et de NoV GII détectées au sein des effluents de STEP sur une période d'un an. Les effluents de STEP sont issus des quatre principales STEP d'Ile-de-France, en charge du traitement des eaux usées d'environ 9 millions d'habitants (environ 15% de la population française). Cette approche a également permis d'évaluer la pertinence du séquençage haut débit ciblé dans le cadre d'une analyse de la diversité de virus humains issus d'un environnement où ils représentent une population largement minoritaire par rapport à l'ensemble des micro-organismes présents. Pour conclure, la cohérence de cette diversité virale identifiée dans les effluents de STEP a été évaluée par rapport à la diversité virale observée au sein des selles récoltées en routine par le centre national de référence français des virus entériques (CNR des virus entériques, CHU de Dijon). L'étude de la diversité virale est présenté figure 8

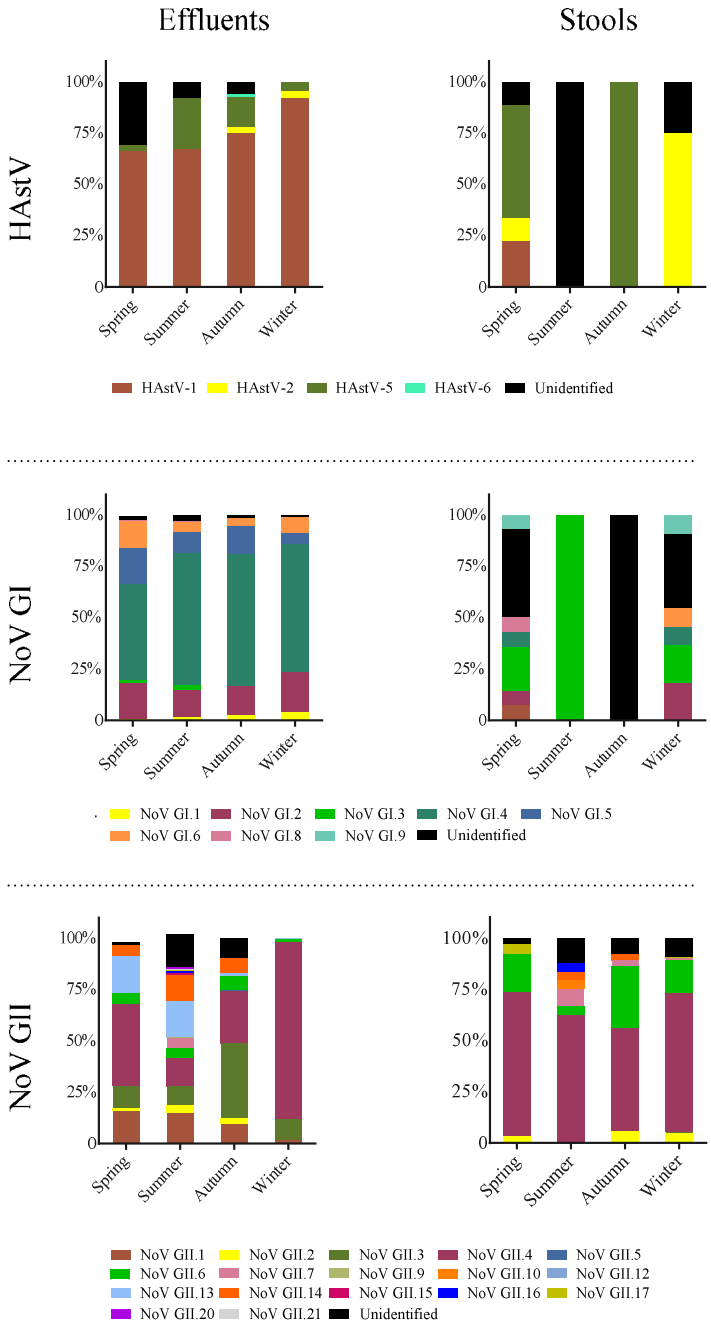


Figure 1: diversité des HAstV (n= 5990), NoV GI (n= 7469) and NoV GII (n= 6299) des effluents de STEP. Prélèvement de mai 2013) mai 2014. La diversité des HAstV (n = 15), NoV GI (n= 38) and NoV GII (n= 256) des données cliniques et représenté à droite.

L'utilisation du séquençage haut débit a permis de pouvoir analyser un grand nombre d'échantillons en peu de temps mais également d'apporter une profondeur d'analyse bien plus importante qu'une approche basée sur la sélection et identification clonale par séquençage de type Sanger. En effet, au vu des résultats, de nombreux génotypes (HAstV-2, NoV GI.1, NoV GI.4, NoV GII.2, NoV GII.5, NoV GII.6, , NoV GII.7, , NoV GII.9, , NoV GII.12, , NoV GII.15, NoV GII.20 et NoV GII.21) représentaient seulement quelques pourcents de l'ensemble des séquences analysées. La détection de ces génotypes aurait vraisemblablement nécessité l'analyse d'un grand nombre de séquences isolées clonalement, impliquant des contraintes chronophages et une augmentation des coûts d'analyse.

Une certaine cohérence a été observée entre la diversité des génotypes dans les effluents de STEP et celle observée en clinique par le CNR, même si l'échantillonnage régional des effluents de STEP a permis l'identification d'un plus grand nombre de génotypes qu'en clinique où l'échantillonnage était pourtant national.

Le NoV GII.4 est reconnu pour être le génotype viral le plus impliqué dans les cas d'épidémies de gastroentérites à travers le monde. Il présente un fort taux de mutations nucléotidiques au niveau de l'ORF1 qui code la protéine majeure de capside (VP1), participant à l'émergence de nouveaux variants épidémiques tous les deux à trois ans. Dans l'optique d'une approche vaccinale, il pourrait être nécessaire de pouvoir identifier le variant majoritaire circulant au sein de la population. Cette étude met en évidence la possibilité d'identifier très rapidement l'émergence d'un nouveau variant NoV GII.4 au sein de la population sans pour autant devoir attendre les données cliniques.

Finalement, cette étude met en évidence que le suivi de la diversité des virus entériques humains dans l'environnement participerait à une meilleure compréhension de la circulation virale au sein de la population humaine. Ce type d'approche serait plus difficilement réalisable dans les eaux usées directement du fait de la nature fortement inhibante de la matrice hydrique et des restrictions d'accès à cette matrice. L'impact du transit à travers les STEP sur la diversité des populations virales devra toutefois être évalué.

5. Conclusion

L'objectif global de ce travail était d'apporter des éléments de réponses concernant la circulation des virus entériques dans un bassin versant urbain et d'analyser l'impact de différents facteurs sur leur dynamique.

Il a ainsi été mis en évidence que les STEP étaient les principaux contributeurs à la contamination virale du bassin versant étudié. Cette conclusion a pu être établie par une approche basée sur le calcul de flux viraux permettant d'évaluer la contribution des effluents de STEP et des principaux affluents sur la contamination virale de la Seine. Les variations saisonnières des charges virales dans les effluents de STEP étaient cohérentes avec les données épidémiologiques, à savoir une charge virale plus importante durant la période hivernale pour la plupart des virus entériques recherchés. Globalement, ce travail a souligné le lien étroit entre les charges virales observées dans les effluents de STEP et l'état sanitaire de la population humaine raccordée au réseau d'assainissement. Ce travail a également permis de constater la présence de nombreuses populations de virus entériques circulants au sein des eaux environnementales.

Quelques éléments techniques sont à souligner, tout d'abord, la méthode de concentration développée ici permet l'analyse d'un large panel de virus entériques (adénovirus, astrovirus, cosavirus, entérovirus, norovirus de génogroupes I et II, rotavirus, salivirus, sapovirus, virus Aichi et les virus de l'hépatite A et E) dans différentes matrices hydriques telles que les eaux destinées à la consommation humaine, les effluents de STEP et les eaux douces de surface. Afin de s'assurer du bon déroulement des processus de concentration et de détection des virus entériques humains, un contrôle global d'origine adénovirale a été développé, auquel ont été associés deux autres contrôles mis en place au niveau d'étapes clefs. Le premier contrôle permet, au travers de l'inoculation d'une quantité maîtrisée de bactériophage MS2 dans le concentrât de l'échantillon, de valider à la fois l'étape d'extraction et l'étape de transcription inverse. Le second contrôle est quant à lui un contrôle d'inhibition compétitif inoculé dans le mélange réactionnel de (RT)-PCR en temps réel afin de valider l'étape d'amplification et de quantification des génomes viraux. **Ces multiples points de contrôles permettent de fournir des informations indispensables à l'exploitation du résultat final et soulignent des adaptations de protocole qui seraient nécessaires pour répondre aux**

potentielles fluctuations des paramètres physico-chimiques des matrices hydriques pouvant impacter la fiabilité des résultats. Cette partie essentielle est nécessaire à l'exploitation des résultats environnementaux et trop souvent négligée dans les campagnes de suivi (AESN 2009 par exemple). Cependant, même si ces trois contrôles permettent de fournir des valeurs de référence validant ou invalidant le processus d'analyse, ils ne peuvent pas non plus garantir le bon déroulement de ce processus d'analyse pour l'ensemble des virus entériques. En effet, il serait tout à fait envisageable d'avoir des effets perturbateurs liés à la matrice environnementale qui impacteraient uniquement certains types de virus, sans pour autant influer sur les contrôles mis en place, ceux-ci ne possédant pas strictement les mêmes propriétés que les virus entériques recherchés. C'est notamment pour cette raison que nous avons privilégiée le choix de développer un contrôle de processus basé sur un adénovirus humain (de type 5), plutôt que d'utiliser un virus animal de substitution tel que le norovirus murin ou le calicivirus félin pourtant fréquemment rapportés dans la littérature.

D'autres résultats, non montré ici, prouvent qu'un protocole de détection par des méthodes de biologie moléculaire précédé par un prétraitement basé sur l'emploi d'agents intercalant permet d'avoir des résultats proches de ceux de la culture cellulaire après que les virus aient subi un traitement au chlore, ou déstabilisant la capside. Différentes applications de ces méthodes montrent que l'utilisation d'agents intercalant pour évaluer l'intégrité des virus entériques détectés par (RT)-qPCR était une approche pertinente à conditions que parmi les traitements mis en place, il y ait au moins un traitement capable de détériorer leur capside virale. L'application de ces agents intercalant sur un certain nombre de prélèvement à démontré que les virus mesuré dans notre étude comportaient en grande majorité une capside intègre.

6. Bibliographie

Acheson, D., Bresee, J.S., Widdowson, M.-A., Monroe, S.S. and Glass, R.I. (2002) Foodborne viral gastroenteritis: challenges and opportunities. Clinical Infectious Diseases 35(6), 748-753.

Aw, T.G. and Gin, K.H. (2011) Prevalence and genetic diversity of waterborne pathogenic viruses in surface waters of tropical urban catchments. J Appl Microbiol 110(4), 903-914.

Barrabeig i Fabregat, I., Rovira, A., Buesa, J., Bartolomé, R., Pintó Solé, R.M., Prellezo, H. and Domínguez García, À. (2010) Foodborne norovirus outbreak: the role of an asymptomatic food handler. BMC Infectious Diseases, 2010, 10: 269.

Blacklow, N.R. and Greenberg, H.B. (1991) Viral gastroenteritis. New England Journal of Medicine 325(4), 252-264.

Carducci, A., Morici, P., Pizzi, F., Battistini, R., Rovini, E. and Verani, M. (2008) Study of the viral removal efficiency in a urban wastewater treatment plant. Water Science and Technology 58(4), 893.

De Paula, V.S., Diniz-Mendes, L., Villar, L.M., Luz, S.L., Silva, L.A., Jesus, M.S., da Silva, N.M. and Gaspar, A.M. (2007) Hepatitis A virus in environmental water samples from the Amazon Basin. Water Res 41(6), 1169-1176.

Farthing, M., Salam, M.A., Lindberg, G., Dite, P., Khalif, I., Salazar-Lindo, E., Ramakrishna, B.S., Goh, K.-L., Thomson, A. and Khan, A.G. (2013) Acute diarrhea in adults and children: a global perspective. Journal of clinical gastroenterology 47(1), 12-20.

Friesema, I.H.M., Lugnér, A.K. and van Duynhoven, Y.T.H.P. (2012) Costs of gastroenteritis in the Netherlands, with special attention for severe cases. European Journal of Clinical Microbiology & Infectious Diseases 31(8), 1895-1900.

Grøndahl-Rosado, R., Yarovitsyna, E., Trettenes, E., Myrmel, M. and Robertson, L. (2014) A One Year Study on the Concentrations of Norovirus and Enteric Adenoviruses in Wastewater and A Surface Drinking Water Source in Norway. Food Environ Virol 6(4), 232-245.
Hamza, I.A., Jurzik, L., Uberla, K. and Wilhelm, M. (2011) Methods to detect infectious human enteric viruses in environmental water samples. Int J Hyg Environ Health 214(6), 424-436.
Hellard, M.E., Sinclair, M., Harris, A.H., Kirk, M. and Fairley, C.K. (2003) Cost of community gastroenteritis. Journal of gastroenterology and hepatology 18(3), 322-328.
Higgins, G., Schepetiuk, S. and Ratcliff, R. (2012) Aetiological importance of viruses causing acute gastroenteritis in humans. Microbiology Australia 33(2), 49-52.
Katayama, H., Haramoto, E., Oguma, K., Yamashita, H., Tajima, A., Nakajima, H. and Ohgaki, S. (2008) One-year monthly quantitative survey of noroviruses, enteroviruses, and adenoviruses in wastewater collected from six plants in Japan. Water Res 42(6–7), 1441-1448.
Kohn, T., Grandbois, M., McNeill, K. and Nelson, K.L. (2007) Association with Natural Organic Matter Enhances the Sunlight-Mediated Inactivation of MS2 Coliphage by Singlet Oxygen. Environ Sci Technol 41(13), 4626-4632.
Lopman, B.A., Reacher, M.H., Vipond, I.B., Hill, D., Perry, C., Halladay, T., Brown, D.W., Edmunds, W.J. and Sarangi, J. (2004) Epidemiology and cost of nosocomial gastroenteritis, Avon, England, 2002–2003. Emerg Infect Dis 10(10), 1827.
Meliopoulos, V. and Schultz-Cherry, S. (2013) Astrovirus Research, pp. 65-77, Springer.
Patel, M.M., Widdowson, M.-A., Glass, R.I., Akazawa, K., Vinjé, J. and Parashar, U.D. (2008) Systematic literature review of role of noroviruses in sporadic gastroenteritis. Emerg Infect Dis 14(8), 1224.
Prevost, B., Lucas, F.S., Goncalves, A., Richard, F., Moulin, L. and Wurtzer, S. (2015) Large scale survey of enteric viruses in river and waste water underlines the health status of the local population. Environ Int 79, 42-50.
Rodrigues, L.C., Lordan, G., Roberts, J., Normand, C., Higgins, C.D., Chady, S. and Tam, C.C. (2008) The economic impact of Gastroenteritis on the island of Ireland: Report to safefood (The Food Safety Promotion Board).
Sair, A.I., D'Souza, D.H. and Jaykus, L.A. (2002) Human enteric viruses as causes of foodborne disease. Comprehensive reviews in food science and food safety 1(2), 73-89.
Simpson, R., Aliyu, S., Iturriza-Gómara, M., Desselberger, U. and Gray, J. (2003) Infantile viral gastroenteritis: On the way to closing the diagnostic gap. J Med Virol 70(2), 258-262.
Steyer, A., Torkar, K.G., Gutiérrez-Aguirre, I. and Poljšak-Prijatelj, M. (2011) High prevalence of enteric viruses in untreated individual drinking water sources and surface water in Slovenia. Int J Hyg Environ Health 214(5), 392-398.
Victoria, M., Tort, L.F.L., García, M., Lizasoain, A., Maya, L., Leite, J.P.G., Miagostovich, M.P., Cristina, J. and Colina, R. (2014) Assessment of Gastroenteric Viruses from Wastewater Directly Discharged into Uruguay River, Uruguay. Food Environ Virol 6(2), 116-124.
Wigginton, K.R. and Kohn, T. (2012) Virus disinfection mechanisms: the role of virus composition, structure, and function. Current Opinion in Virology 2(1), 84-89.

Le programme de recherche PIREN-Seine a été lancé il y a plus de 25 ans, en 1989. Il fait aujourd'hui partie de la « Zone Atelier Seine » labellisée par l'Institut Ecologie et Environnement du CNRS. Les chercheurs contribuant au programme appartiennent à des nombreuses institutions de l'enseignement et de la recherche (Universités, CNRS, Grandes Ecoles, INRA, IRSTEA,...). Le programme fonctionne par grandes phases de 4 ou 5 années. Cette série de 7 volumes concerne la synthèse de la 6ième phase du programme qui s'est étendue de 2011 à 2015.

Les chercheurs du programme développent avec les institutions du bassin de la Seine une recherche pluri-disciplinaire, à la fois utile au développement des politiques liées à l'eau au sein du bassin, et d'un niveau scientifique reconnu. Les projets de recherche, pour chaque phase du programme, sont ainsi co-construits au travers de séquences d'ateliers et de discussions entre les chercheurs du programme et leurs partenaires, les chercheurs se nourrissant aussi des pratiques de leurs pairs dans le domaine des sciences de l'environnement au sein du réseau national des Zones Ateliers.

Depuis 25 ans, le programme s'est intéressé à de nombreux aspects de fonctionnement du bassin de la Seine, en intégrant ses systèmes naturels, systèmes hydriques, sols, et les hommes qui y vivent et qui l'ont façonné depuis des siècles. Les résultats des recherches menées sont publiées dans de nombreux ouvrages et revues scientifiques internationales, dont on trouvera la liste sur le site internet du programme (http:/www.piren-seine.fr). Ils sont également utilisés dans l'élaboration des politiques publiques et des schémas directeurs dans le bassin de la bassin de la Seine, alors que différents outils issus du programme sont utilisés pour la gestion opérationnelle de certaines masses d'eau.

Pour sa 6ième phase, le programme PIREN-Seine a bénéficié du soutien :
- de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie,
- du Syndicat Interdépartemental pour l'Assainissement de l'Agglomération Parisienne,
- du Syndicat des Eaux d'Ile de France,
- de l'EPTB Seine Grands Lacs,
- de la Direction Régionale et Interdépartementale de l'Environnement et de l'Energie
- d'Eau de Paris,
- de la Lyonnaise des Eaux,
- du Centre National de la Recherche Scientifique,
- de bourses doctorales provenant de la Région Ile-de-France.