

Mesures in situ et à haute fréquence de la chimie d'un cours d'eau par spectrophotométrie UV-visible

Mikaël Faucheux, Ophélie Fovet

▶ **To cite this version:**

Mikaël Faucheux, Ophélie Fovet. Mesures in situ et à haute fréquence de la chimie d'un cours d'eau par spectrophotométrie UV-visible. Le Cahier Technique de l'INRA, 2014, 82 (2), pp.1-15. hal-01219005

HAL Id: hal-01219005
https://hal.science/hal-01219005

Submitted on 19 Nov 2015

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - ShareAlike| 4.0 International License

Mesures *in situ* et à haute fréquence de la chimie d'un cours d'eau par spectrophotométrie UV-visible

Mickaël Faucheux[1 2], Ophélie Fovet [1,2]

Résumé. La variabilité de la chimie d'un cours d'eau se manifeste sur des périodes courtes comme l'événement de crue (quelques heures), mais aussi plus longues, saisonnières, pluriannuelles et décennales. La mesure en continu de la qualité de l'eau est délicate. Les méthodes classiques et standardisées se basent sur des prélèvements d'eau dont les concentrations sont ensuite mesurées en laboratoire. Les contraintes liées au prélèvement, au stockage et aux coûts limitent donc fortement l'accès à des suivis très haute fréquence. De nouvelles technologies offrent de nouvelles alternatives pour mesurer *in situ* et en continu des concentrations. Un spectrophotomètre UV/Visible submersible de type spectrolyser (S::CAN) a été installé à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin, site de l'ORE AgrHys (Observatoire de recherche en environnement - Agro-Hydrosystèmes, INRA), pour caractériser les flux hydrochimiques à l'échelle des crues et sur le long terme. L'objectif est d'une part d'acquérir des mesures à très haute fréquence (20 min) des concentrations en nitrate, COD (carbone organique dissous) et MES (matières en suspension) et d'autre part de comparer différents protocoles de calibration sur deux années hydrologiques d'acquisition (2010-2011 et 2012-2013). Par défaut, des calibrations « globales » basées sur une régression PLS (partial least square) sont fournies par le constructeur. En parallèle, nous avons réalisé des calibrations « locales » basées sur les concentrations en nitrate et COD analysées au laboratoire à partir des prélèvements manuels journaliers et des prélèvements automatiques en crue. Les résultats montrent une bonne corrélation entre les données issues du laboratoire et les données du spectrophotomètre, à la fois en période d'écoulement de base et lors des événements de crue. Cette corrélation est optimisée en passant d'une calibration globale à une calibration locale. Néanmoins en période de printemps le développement de biofilms entraîne une dérive de la mesure de COD, la fréquence des opérations de nettoyage doit alors être augmentée. En conclusion, un outil tel que le spectrophotomètre UV/Visible permet des mesures de qualité et un enregistrement à haute fréquence, mais nécessite une calibration fine *in situ*, un contrôle en continu et une maintenance rapprochée.

Mots clés : UV/visible spectrophotométrie, suivi haute fréquence, *in situ*, nitrate, COD, hydrochimie

Introduction

L'étude des transferts de solutés au sein des bassins versants agricoles s'appuie sur l'observation et en particulier la mesure de variables chimiques et hydrologiques. Ces mesures sont réalisées au niveau de plusieurs compartiments du système bassin versant (atmosphère, sol, nappe, rivière) au sein desquels transitent des flux d'eau, de solutés, de particules et de gaz. Ces mesures permettent d'estimer les flux entrants et sortants ainsi que l'état interne du système. Classiquement au sein d'un bassin versant, les flux hydrochimiques sortants sont mesurés à l'exutoire du cours d'eau où les observations ont montré une forte variabilité temporelle de la chimie, résultant de l'intégration des multiples processus ayant lieu dans le système, avec des dynamiques très variables

[1] INRA, UMR 1069 Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, F-35000 Rennes, France ;
[2] Agrocampus Ouest, UMR 1069 Sol Agro et hydrosystème Spatialisation, F-35000 Rennes, France ;
Mickael.Faucheux@rennes.inra.fr

(de quelques heures à plusieurs décennies). Dans ce contexte, passer d'un suivi journalier de la qualité de l'eau à un suivi en continu permet : (i) d'estimer des flux de manière plus précise (Moatar et Meybeck, 2005) ; (ii) d'accéder à l'observation de dynamiques complexes jusqu'alors non mesurées (Wade et al., 2012) ; (iii) et donc d'aboutir à des avancées conceptuelles et pratiques dans le domaine des sciences hydrologiques et biogéochimiques (Neal et al., 2012).

Cependant, la mesure haute fréquence de la qualité de l'eau est difficile à mettre en œuvre sur le terrain et notamment sur le long terme. Ce type de mesure a longtemps été réalisé grâce à des préleveurs automatiques programmables, notamment pour l'échantillonnage des crues. L'utilisation de ces préleveurs nécessite un transfert des échantillons au laboratoire pour analyse. Les programmes d'échantillonnage s'étendent rarement sur plus de deux jours pour des raisons techniques, financières et logistiques [conservation et stabilité des échantillons (Halliday et al., 2012)]. Depuis quelques années, l'innovation technologique a permis de développer des capteurs *in situ* pour le suivi en continu et en temps réel de la qualité de l'eau (analyseurs colorimétriques, électrodes ioniques spécifiques, spectrophotomètre…). Parmi ces capteurs, les spectrophotomètres UV-visible permettent d'estimer les concentrations d'éléments solubles ou particulaires à partir d'un traitement statistique des spectres d'absorbance.

Sur les bassins versants de l'ORE AgrHys (Observatoire de Recherche en Environnement - Agro-Hydrosystèmes) (https://www6.inra.fr/ore_agrhys) des suivis sur le long terme et multi-paramètres de la qualité de l'eau sont réalisés pour étudier et modéliser les temps de réponse des flux hydrogéochimiques à l'évolution des agro-hydrosystèmes. Ainsi, l'eau à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin est échantillonnée quotidiennement par une personne, et des prélèvements à plus haute fréquence sont régulièrement réalisés en crue par un préleveur automatique, pour déterminer entre autres les concentrations en nitrate, COD (carbone organique dissous) et MES (matières en suspension).

Un spectrophotomètre UV/visible a été installé sur cet exutoire pendant les années hydrologiques 2010-2011 et 2012-2013 pour mesurer simultanément les concentrations en nitrate, COD et MES. Nous avons évalué les calibrations « globales » fournies par le constructeur en comparant les concentrations en nitrate et COD mesurées toutes les 20 min par le spectrophotomètre aux concentrations mesurées en laboratoire à partir des prélèvements manuels journaliers et des prélèvements automatiques lors des crues. Ces calibrations « globales » ont ensuite été améliorées par des calibrations « locales » en utilisant ces données manuelles comme mesures de référence au cours d'une année hydrologique. Enfin les performances des deux calibrations sont comparées sur la base de plusieurs indicateurs, à l'échelle d'un évènement de crue et d'une autre année hydrologique.

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présenterons successivement le site expérimental, le spectrophotomètre s::can et les principes de la spectrométrie UV-visible

Site expérimental

Le spectrophotomètre s::can a été installé à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin. Ce bassin versant expérimental est l'un des deux sites de l'ORE AgrHys géré par l'UMR SAS (Unité mixte de recherche Sol Agro et hydrosystème Spatialisation) INRA - Agrocampus Ouest en collaboration avec l'OSUR (Observatoire des sciences de l'Univers de Rennes). L'ORE est membre du SOERE (Système d'observation et d'expérimentation sur le long terme pour la recherche en environnement) «réseau de bassins versants » (http://rnbv.ipgp.fr/) et est engagé dans le programme Equipex CRITEX « Parc national d'équipements innovants pour l'étude spatiale et

temporelle de la zone critique des bassins versants ». Le bassin versant de Kervidy-Naizin est situé dans le Morbihan, région marquée par un climat de type océanique tempéré et humide. C'est un bassin versant de 4,9 km², drainé par un ruisseau de deuxième ordre de Strahler, qui alimente le Coët-Dan, lui-même affluent de la rivière Evel. L'hydrologie du bassin versant est fortement contrôlée par la présence d'un aquifère peu profond se développant dans la couche fortement altérée du socle (schiste). La nappe affleure dans les fonds de vallée. En période de crue, le ruissellement se produit principalement sur ces zones saturées en fond de vallée. Le débit spécifique annuel varie en fonction des précipitations. Les variations saisonnières du débit sont marquées par un pic hivernal excédant parfois en crue 1 m^3/s, et des étiages sévères en été, avec souvent un tarissement total.

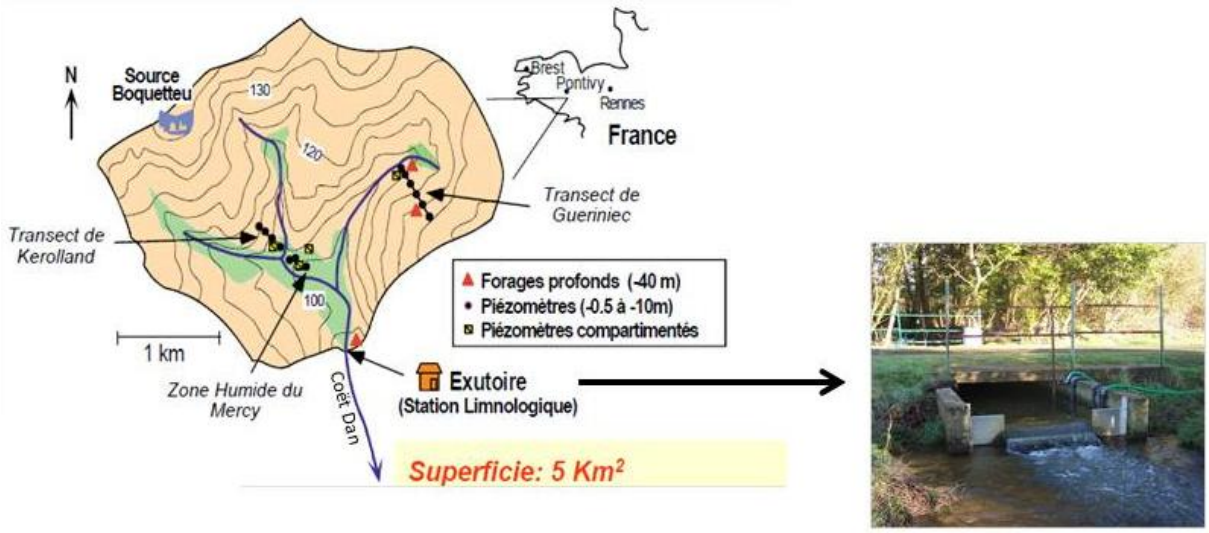


Figure 1. Carte du bassin versant de Kervidy-Naizin et station de jaugeage à l'exutoire (Photo M. Faucheux).

Les suivis sur le site ont commencé en 1992. Les observations et mesures réalisées sont hydrologiques et hydrochimiques (rivière, nappe, eau du sol et pluie), météorologiques, agronomiques et pédologiques. A l'exutoire du bassin versant, une station de jaugeage a été installée en janvier 1993 **(Figure 1)** et équipée d'un appareillage d'enregistrement du niveau du cours d'eau avec une résolution temporelle d'une minute. La courbe de tarage de l'ouvrage permet de calculer le débit à l'exutoire à partir de la mesure du niveau d'eau. Depuis 2000 l'eau de la rivière à l'exutoire est échantillonnée quotidiennement par prélèvement manuel. De plus, 5 à 10 crues par an sont échantillonnées sur en moyenne 12 h par des préleveurs automatiques de type ISCO 6712 (24 flacons, 1 flacon toutes les 10 à 40 min). Les échantillons sont filtrés à 0,22 µm, puis analysés au laboratoire, en chromatographie ionique Dionex pour les anions majeurs (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}) et par un COTmètre Shimadzu pour le COD.

Spectrophotomètre UV-Visible de type Spectrolyser (S::CAN)

Le spectrophotomètre UV/Visible Spectrolyser de la marque S::CAN est une sonde submersible de 60 cm de longueur et 44 mm de diamètre, conçue pour être placée directement dans le milieu à mesurer. Il est composé d'une lampe au Xénon comme source lumineuse et d'un détecteur UV/Visible de 256 pixels **(Figure 2).** Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceau. Le principe de mesure est l'atténuation d'un faisceau lumineux (absorbance) dans une gamme de longueur d'onde de 200 à 740 nm, avec un pas de 2,5 nm. La mesure d'un spectre d'absorbance est rapide et ne nécessite aucun réactif, ce qui permet un suivi en temps réel de la qualité de l'eau. Ce principe de mesure est basé sur la loi de Beer-Lambert qui relie la concentration d'un élément

chimique, l'absorbance et la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. Le nitrate absorbe les UV à une longueur d'onde d'environ 220 nm. Le COD absorbe aussi les UV mais à une longueur d'onde différente d'environ 254 nm. La mesure complète du spectre d'absorbance entre 200 et 740 nm permet de prendre en compte les interférences dues à la turbidité et aux multiples éléments dissous dans l'eau de la rivière. Selon la charge en éléments dissous ou en suspension du milieu à étudier, on peut sélectionner le modèle de sonde le plus adéquate parmi plusieurs modèles avec des longueurs de chemin optique variant de 2 à 100 mm. Dans notre cas, le spectrophotomètre utilisé possède un chemin optique de 5 mm adapté pour les eaux de surface, les incertitudes annoncées par le constructeur sont de +/- 0,66 mg NO_3^-/L pour le nitrate, de +/- 1 mg C/L pour le COD et +/- 5 mg/L pour les MES. L'appareil est muni d'un système d'auto nettoyage par air comprimé (6 bars) pour éviter l'encrassement du chemin optique **(Figure 3)**. La sonde peut être alimentée en 12 V mais dans notre cas nous avons choisi une alimentation en 220 V. Elle est connectée via un port USB à un PC sur lequel est installé le logiciel (Anapro) fourni par le fabriquant. Ce logiciel intègre les algorithmes de **calibration globale** qui à partir du traitement par régression PLS (partial least squares) du spectre d'absorbance estime les concentrations en nitrate, COD et MES (Rieger et al., 2004 ;Torres et al., 2006). Par l'intermédiaire du logiciel Anapro, il est possible d'améliorer une calibration globale en reliant les spectres d'absorbance à une mesure de référence (ex : mesure en laboratoire à partir d'un échantillon manuel) (Langergraber et al, 2003). Cette nouvelle calibration dite **calibration locale** consiste en un ajustement linéaire ou polynomial de la calibration globale. Dans notre étude, toutes les calibrations locales ont été réalisées à partir d'une régression linéaire entre les concentrations des échantillons prélevés quotidiennement et analysés au laboratoire et les concentrations obtenues par calibration globale. Toutes les concentrations mesurées en laboratoire n'ont pas été utilisées. Le choix des concentrations utilisées pour les calibrations locales a été fait de manière aléatoire, avec néanmoins une répartition équitable entre les périodes de crue et hors crue et en excluant les mesures aberrantes. Le spectrophotomètre a été installé à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin en octobre 2010. Le pas de temps d'enregistrement a été fixé à 20 min avec un nettoyage (d'une durée de 5 s) 30 s avant la mesure. Pour cette étude, seules les mesures des concentrations en nitrate et en COD ont été exploitées. Au cours des étiages d'été, la sonde a été ramenée au laboratoire de l'UMR SAS pour être nettoyée avec une solution antifouling fournie par le constructeur.

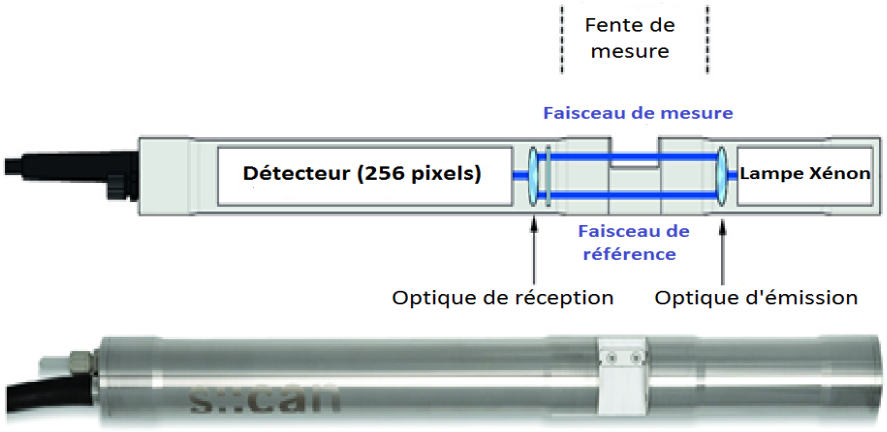


Figure 2. Spectrophotomètre UV/Visible spectrolyser de S::CAN Messtechnick GmbH

Photo (http://www.s-can.at/text.php?kat=5&id=21&langcode=2)



Figure 3. Spectrolyser en place à l'exutoire du bassin versant de Kervidy-Naizin et système de nettoyage par air comprimé

(Photos M. Faucheux)

Résultats et discussion

Calibration et validation de la mesure des concentrations en nitrate

Les critères de performance (**Tableau 1**) des deux calibrations présentées dans ce paragraphe ont été évalués en comparant les données mesurées en laboratoire (prélèvements manuels journaliers et des prélèvements automatiques lors des crues) aux données mesurées en continu par la sonde. A partir de plages de données (hors données utilisées pour la calibration), trois critères de performance ont été calculés : le coefficient de détermination (R^2), l'erreur moyenne (ME) et le PBIAS (numeric criteria percentage bias) (Moriasi et al., 2007). Le PBIAS est calculé avec l'équation 1. La valeur optimale du PBIAS étant 0 %, une valeur positive indique une surestimation des données, une négative, quant à elle, correspond à une sous-estimation.

Tableau 1. Critères de performance des calibrations pour les mesures de concentration en nitrate.

	2010-2011			2012-2013		
	R^2	ME (mg NO_3^-/L)	PBIAS (%)	R^2	ME (mg NO_3^-/L)	PBIAS (%)
Labo / cali. globale	0,946	4,12	5,7	0,929	5,01	8,8
Labo / cali. locale (avec données labo 2010-2011)	0,946	-0,64	-0,9	0,929	0,74	1,3

$$\mathrm{PBIAS} = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} \left(Y_i^{obs} - Y_i^{sim}\right) * (100)}{\sum_{i=1}^{n} \left(Y_i^{obs}\right)} \right] \qquad (1)$$

Dans le cas de notre étude :

Y_i^{obs} = concentration mesurée en laboratoire à partir d'un échantillon manuel ;

Y_i^{sim} = concentration estimée par traitement des spectres d'absorbances.

Calibration globale

Suite à l'installation de la sonde, la première étape a été de tester la calibration globale fournie par le fabriquant. Les concentrations en nitrate ont été calculées par l'algorithme de calibration globale à partir des spectres d'absorbance mesurés toutes les 20 minutes pendant l'année hydrologique 2010-2011 **(Figure 4a)**. On obtient une bonne corrélation (R^2 = 0,946) entre les concentrations en nitrate mesurées au laboratoire et celles calculées par la calibration globale. A l'exutoire de Kervidy-Naizin, au cours d'une crue, on observe habituellement une diminution rapide de la concentration en nitrate. On peut constater que la sonde réagit parfaitement à ces brusques variations de concentration **(Figure 4a)**. On note cependant une surestimation (PBIAS = 5,7 %) systématique des concentrations mesurées par la sonde. L'erreur moyenne (ME) entre les valeurs mesurées par la sonde et les valeurs laboratoire est de 4,12 mg NO_3^-/L. Une telle erreur pourrait induire un biais non négligeable par exemple dans le calcul de flux annuels.

Calibration locale

Afin d'améliorer les résultats obtenus par calibration globale, notamment le problème de surestimation des concentrations en nitrate, une calibration locale par ajustement linéaire a été réalisée en utilisant les résultats de 120 échantillons prélevés et analysés au laboratoire pendant l'année hydrologique 2010-2011 **(Figure 4a)**. Pour l'année hydrologique 2010-2011, en utilisant une calibration locale pour calculer les concentrations en nitrate, on constate une meilleure estimation des concentrations en nitrate (PBIAS = -0,9 %). L'erreur moyenne (ME) entre les valeurs mesurées par la sonde et les valeurs labo diminue de 4,12 à -0,64 mg NO_3^-/L. On note que la valeur du coefficient de détermination reste inchangée, signifiant ainsi que la dispersion des points de mesure autour de la nouvelle relation linéaire ne varie pas.

Validation

Les algorithmes de calibration globale et locale ont ensuite été appliqués aux spectres d'absorbance mesurés pendant l'année hydrologique 2012-2013 et non utilisés pour la calibration **(Figure 4b)**. On peut constater que la calibration locale établie à partir des points de référence de l'année 2010-2011 permet aussi d'améliorer la mesure pour l'année hydrologique 2012-2013 par rapport à la calibration globale. L'erreur moyenne diminue de 5,01 à 0,74 mg NO_3^-/L et le PBIAS diminue de 8,8 à 1,3 %.

La mesure de concentrations en nitrate par le spectrophotomètre S::CAN semble fiable. Cependant, une calibration locale est nécessaire pour améliorer la mesure. La calibration locale ainsi effectuée permet de bien suivre les concentrations en nitrate sur une période indépendante de celle utilisée pour la calibration.

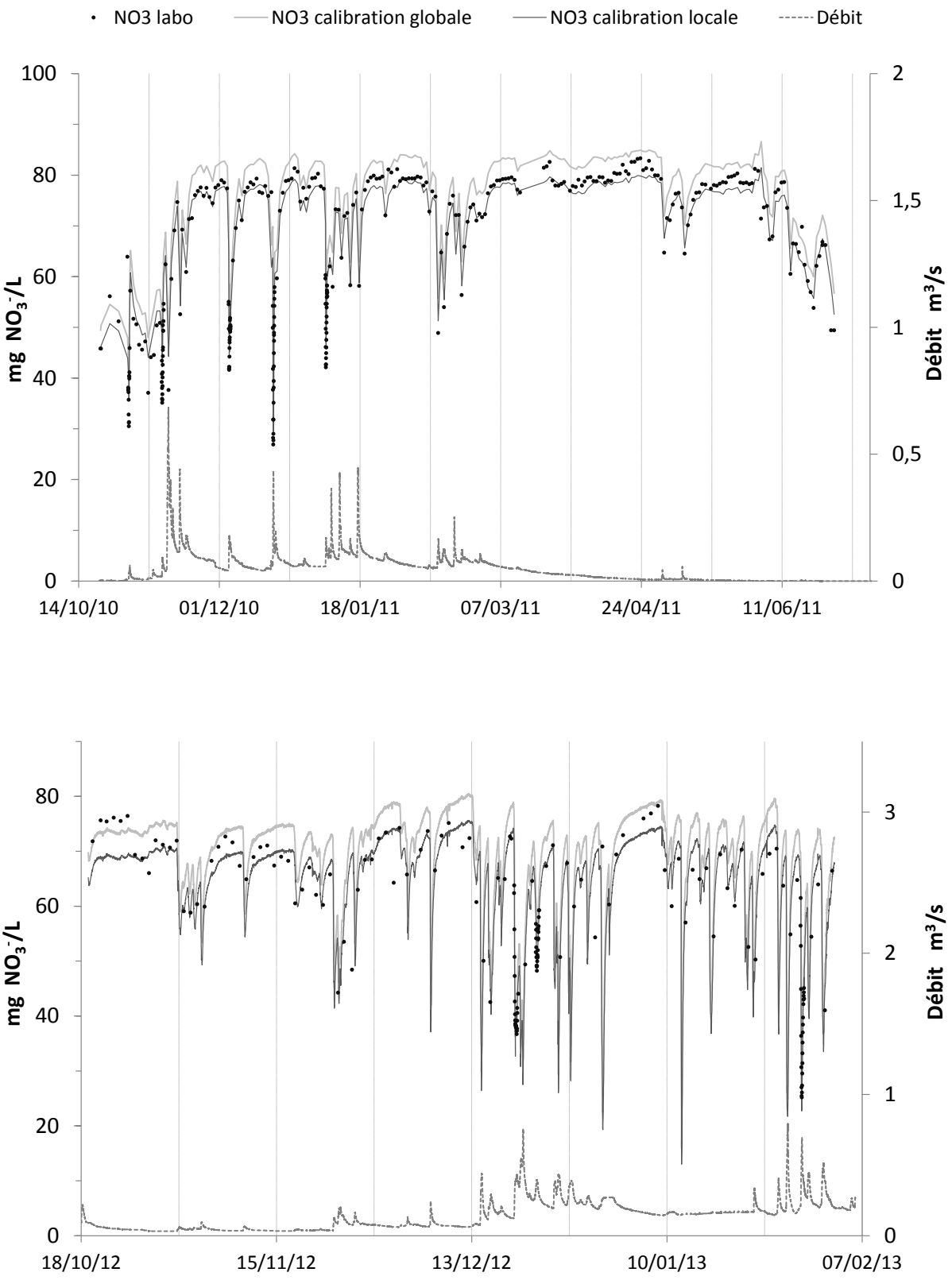


Figure 4. Concentrations en nitrate estimées par calibration locale, comparées aux concentrations en nitrate estimées par calibration globale et mesurées au laboratoire, pour la période de calibration (haut) et la période de validation (bas).

Calibration de la mesure des concentrations en COD

Les critères de performance (**Tableau 2**) des trois calibrations présentées dans ce paragraphe ont été évalués en appliquant la même méthode que pour la mesure du nitrate.

Tableau 2. Critères de performance des calibrations pour les mesures de concentrations en COD

	2010-2011			2012-2013		
	R^2	ME (mg C/L)	PBIAS (%)	R^2	ME (mg C/L)	PBIAS (%)
Labo / cali. globale	0,813	-1,5	-28,3	0,466	1,86	34,7
Labo / cali. locale (avec données labo 2010-2011)	0,813	-0,52	-9,9	0,466	3,95	73,7
Labo / cali. locale (avec données labo 2012-2013)				0,466	0,61	11,4

Calibration globale

L'algorithme de calibration globale pour le COD a été appliqué et évalué en suivant la même démarche que pour le nitrate. La **Figure 5** montre les résultats obtenus après traitement des spectres 2010-2011. Entre fin février 2011 et début avril 2011, on constate une dérive de la concentration mesurée par la sonde due au développement de biofilms. La période de printemps semble propice à l'encrassement de la sonde et le nettoyage par air comprimé ne suffit plus. Les 14, 21 et 27 avril 2011, trois nettoyages manuels de la chambre de mesure ont permis de supprimer l'encrassement. On remarque qu'au cours de cette même période, contrairement à la mesure de COD, la mesure du nitrate ne dérive pas (**Figure 4a)**. Une des explications avancées est le fait que le COD et le nitrate n'absorbent pas les UV aux mêmes longueurs d'onde, et présentent ainsi des sensibilités différentes à l'encrassement.

En dehors de la période de dérive, la corrélation entre les valeurs de COD mesurées au laboratoire et celles estimées par la calibration globale semble satisfaisante (R^2= 0,813). On constate néanmoins que les valeurs mesurées par la sonde sont inférieures aux mesures manuelles (PBIAS = -28,3%), et particulièrement au moment des crues où d'importantes augmentations des teneurs en COD ont lieu. L'erreur moyenne hors période de dérive entre les valeurs mesurées par la sonde et les valeurs labo est de -1,5 mg C/L.

Calibration locale

Dans le but d'améliorer la mesure du COD et notamment la sous-estimation des concentrations, une calibration locale par ajustement linéaire a été réalisée en utilisant les résultats de mesure de COD sur 120 échantillons prélevés et analysés au laboratoire l'année hydrologique 2010-2011 (**Figure 6)**. Ces 120 échantillons ont été prélevés hors période de dérive et sont les mêmes que ceux choisis pour la calibration locale du nitrate. Après traitement des spectres d'absorption par l'algorithme de calibration locale, l'estimation des concentrations en COD est améliorée, l'erreur moyenne hors période de dérive entre les valeurs mesurées par la sonde et les valeurs de référence passe de -1,5 à -0,52 mg C/L et le PBIAS de -28,3 à -9,9 %.

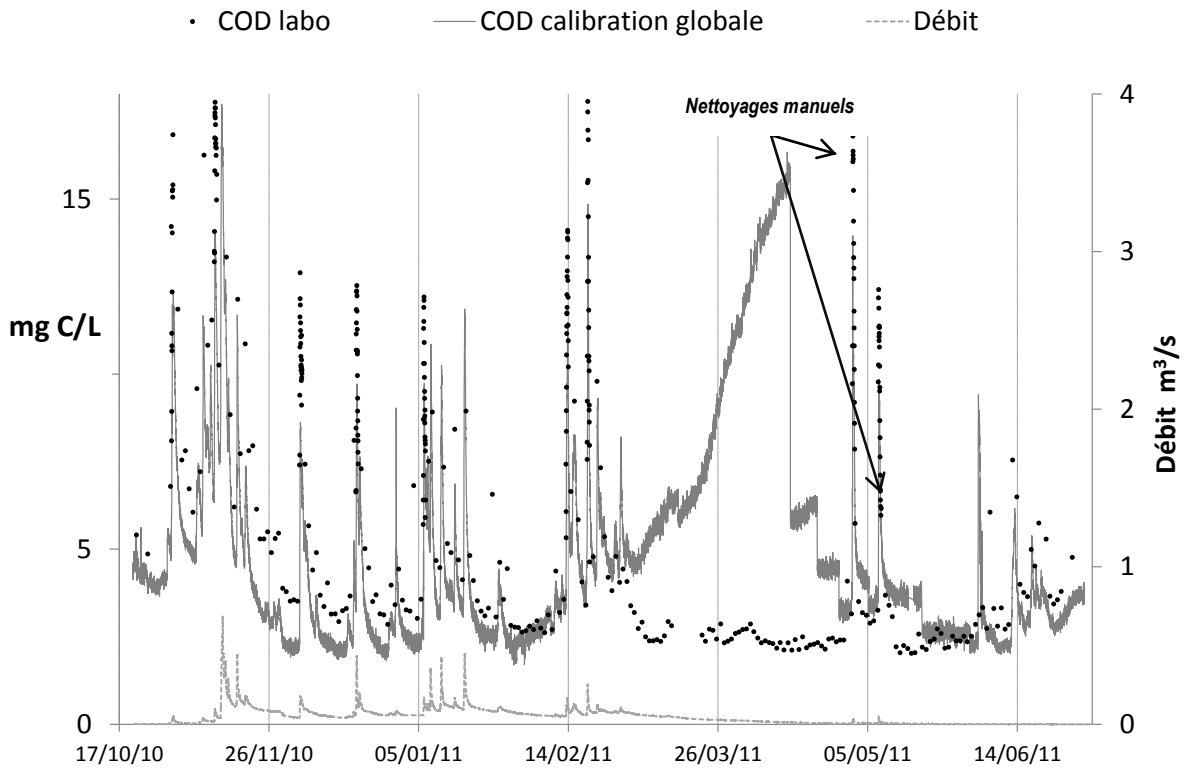


Figure 5. Concentrations en COD estimées par calibration globale.

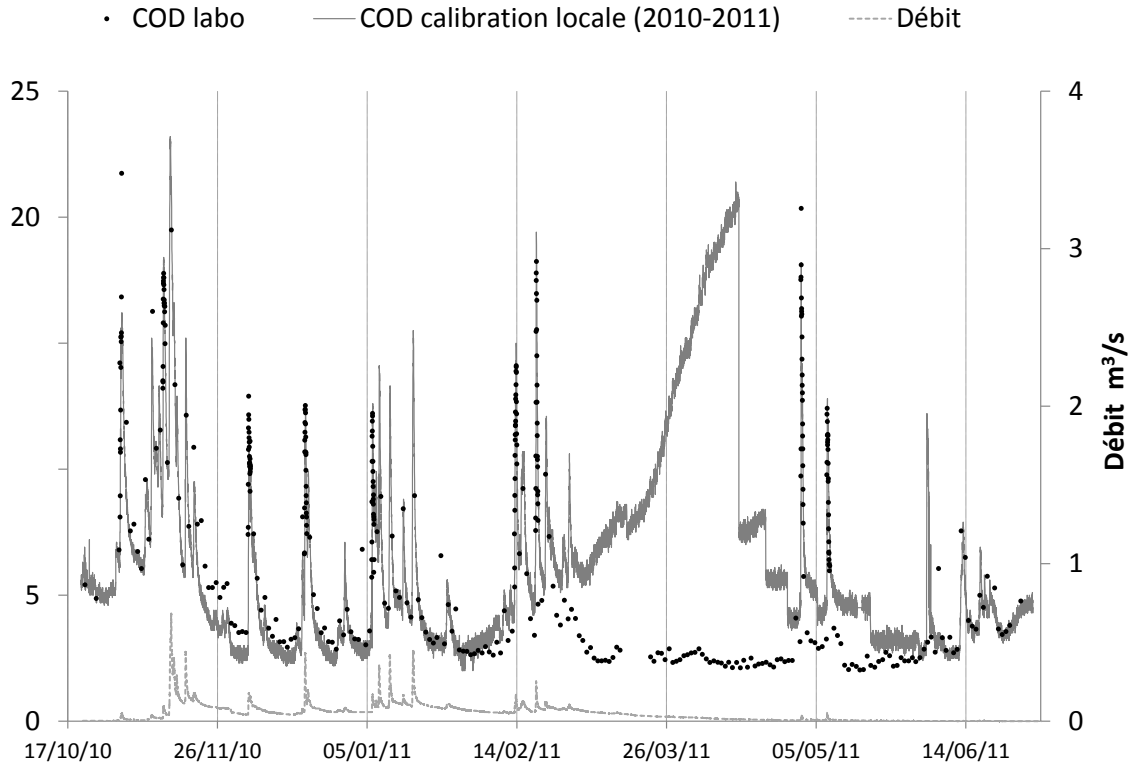


Figure 6. Concentrations en COD estimées par calibration locale.

Validation

Les algorithmes de calibration globale et locale (2010-2011) ont été appliqués aux spectres d'absorbances mesurés au cours de l'année hydrologique 2012-2013, jusqu'au 3 février 2013, juste avant la période printanière (**Figure 7**). Les valeurs de COD obtenues avec la calibration globale sont moins corrélées aux valeurs obtenues par analyse au laboratoire (R^2 = 0,466) et systématiquement surestimées (PBIAS = 34,7 %). Le traitement des données par la calibration locale (2010-2011) ne permet pas d'améliorer la mesure de COD. L'erreur moyenne entre les valeurs mesurées par sonde et les valeurs du laboratoire augmente de 1,86 à 3,95 mg C/L et le PBIAS de 34,7 à 73,7 % par rapport à la calibration globale. Ainsi, contrairement au cas du nitrate, la calibration locale réalisée à partir de 120 données de référence de l'année 2010-2011 ne semble pas adaptée à l'année 2012-2013. Pour la mesure du COD, sachant que la sonde a été retirée (en période d'étiage d'été) entre chaque année hydrologique pour être nettoyée avec une solution antifouling, il a été envisagé de réaliser une calibration locale par année hydrologique. C'est pourquoi, pour l'année 2012-2013, une nouvelle calibration locale a été effectuée à partir de 66 points de référence **(Figure 8)**. Cette nouvelle calibration permet de mieux estimer les concentrations en COD et une amélioration par rapport à la calibration globale. L'erreur moyenne diminue de 1,86 à 0,61 mg C/L et le PBIAS de 34,7 à 11,4 %. La mesure de concentrations en COD par le spectrophotomètre S::CAN semble moins fiable et moins robuste que la mesure de concentration en nitrate. D'une manière générale, les coefficients de détermination pour la mesure du COD sont plus faibles que pour la mesure du nitrate et les PBIAS plus importants. Contrairement à la mesure du nitrate, la mesure du COD semble dériver d'une année hydrologique à l'autre. L'explication serait la différence de longueur d'onde d'absorbance entre les deux éléments chimiques qui induit une plus forte sensibilité de la mesure du COD au développement de biofilms. La sonde étant retirée du cours d'eau pendant l'été pour être nettoyer à l'antifouling, une nouvelle calibration locale s'impose après cette opération de maintenance. Seuls des nettoyages manuels en plus du traitement annuel avec l'antifouling sont efficaces pour éviter la dérive de la mesure. Cette maintenance est par conséquent fortement préconisée avec une fréquence importante, et particulièrement en période printanière.

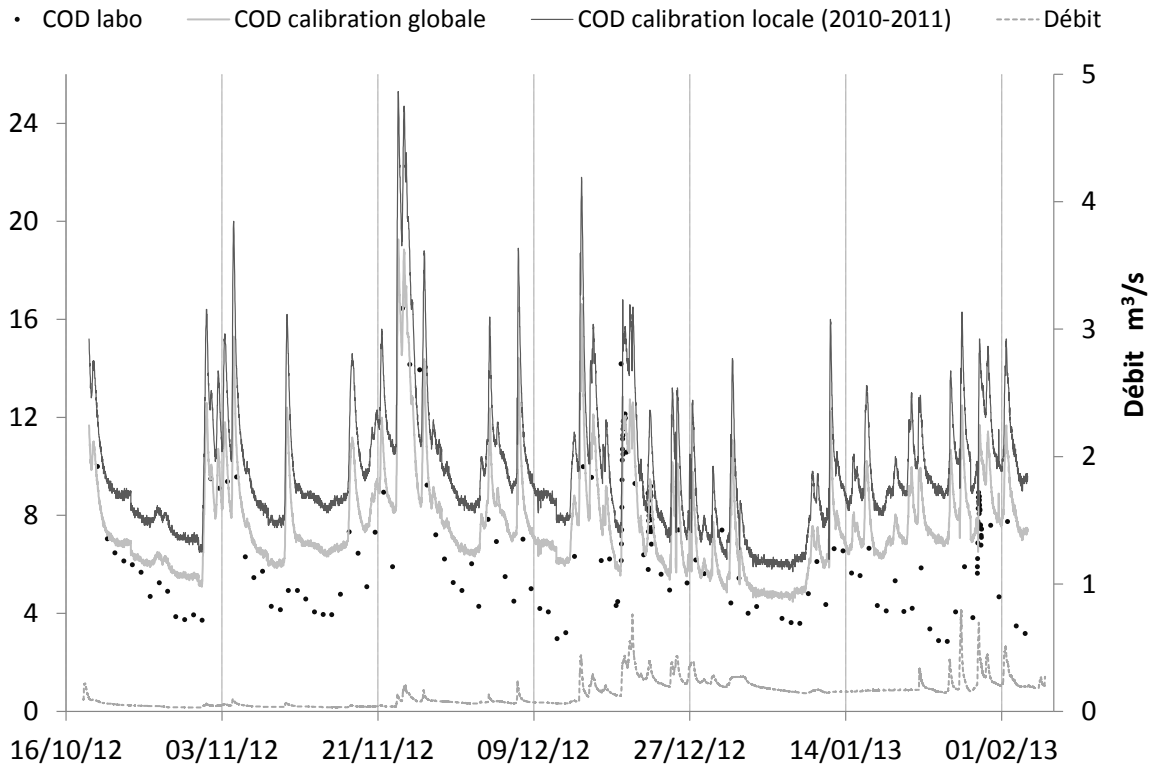


Figure 7. Concentrations en COD estimées par calibration locale (2010-2011), comparées aux concentrations en COD estimées par calibration globale.

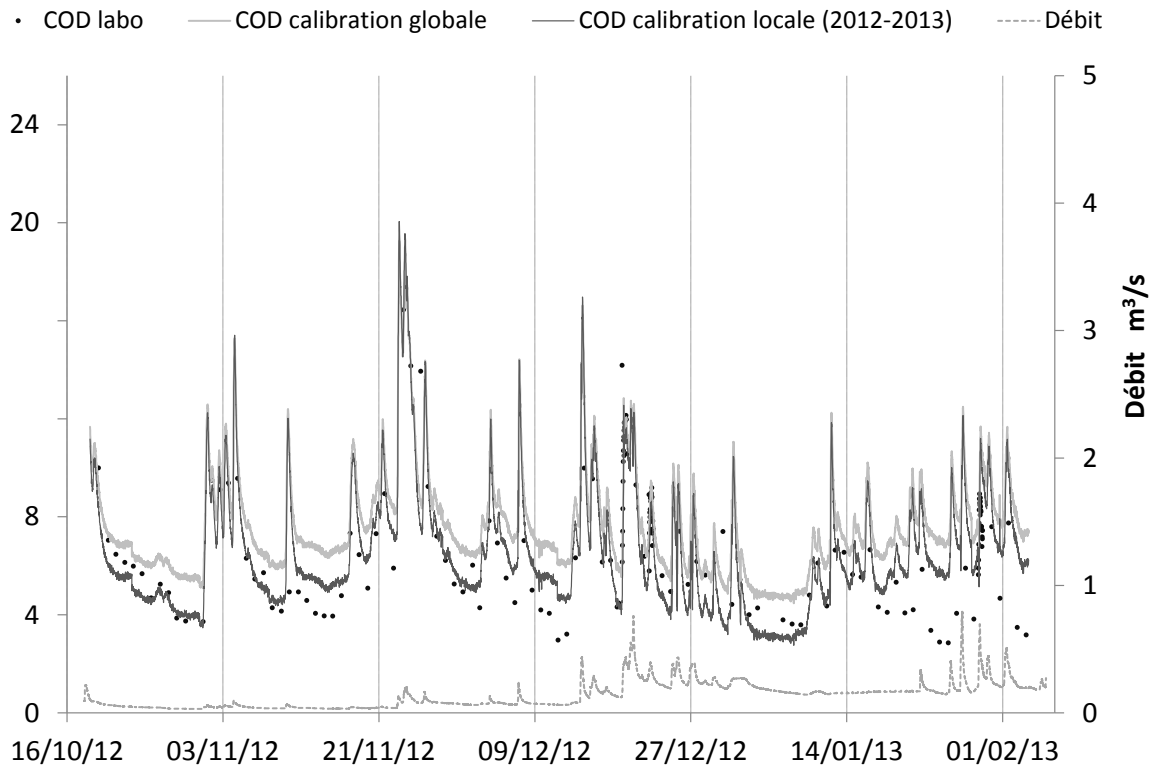


Figure 8. Concentrations en COD estimées par calibration locale (2012-2013), comparées aux concentrations en COD estimées par calibration globale.

Suivi d'un évènement de crue

Les résultats précédents ont montré que la chimie du cours d'eau varie de manière rapide et importante au cours d'une crue. La crue du 13 février 2011 à l'exutoire de Kervidy-Naizin a été choisie à titre d'exemple pour étudier plus précisément la performance du spectrophotomètre pour le suivi de ces évènements rapides qui constitue un des intérêts principaux de la mesure à haute fréquence. Les 24 échantillons prélevés par préleveur automatique pendant cette crue et analysés au laboratoire ne font pas partie des 120 échantillons utilisés pour réaliser les calibrations locales de l'année 2010-2011.

Au cours de la crue dont la durée est d'environ 15 heures, la concentration en nitrate chute de 75 à 45 mg NO_3^-/L (**Figure 9a**) alors que la concentration en COD passe de 4 à 14 mg C/L (**Figure 9b**). Ce phénomène est observé pour toutes les crues sur ce bassin versant. La dilution du nitrate s'explique par l'augmentation de la contribution relative à l'écoulement des zones de bas fond et du ruissellement sur surface saturée, pauvres en nitrates, tandis qu'en écoulement de base l'essentiel du flux d'eau est assuré par les apports de la nappe de versant où les concentrations en nitrate peuvent atteindre 150 mg NO_3^-/L sur Kervidy-Naizin (Molénat et al., 2008). A l'inverse, l'augmentation de la concentration en COD en crue est due au fait que les sources principales de COD dans le bassin sont les zones humides de bas fond, notamment les horizons superficiels qui se connectent au cours d'eau en crue, tandis que l'eau de nappe présente de très faibles concentrations en COD (de l'ordre de 1 à 2 mg C/L, Morel et al., 2009).

On constate que les spectres d'absorbance mesurés pendant la crue et traités par les calibrations locales permettent de reproduire la dynamique des concentrations en nitrate et en COD pendant la crue. Le spectrophotomètre permet de suivre la crue dans son intégralité avec un pas de temps plus fin que le préleveur.

De plus, au cours d'une année hydrologique, toutes les crues, fréquentes en hiver, peuvent être mesurées, ce qui évite des difficultés liées au déclenchement du préleveur automatique, à la récupération des échantillons et à leur stockage sur le terrain. D'un point de vue opérationnel, cet exemple nous montre l'importance de la synchronisation des horloges des différents instruments de suivi (spectrophotomètre, préleveur automatique). Dans l'exemple choisi on observe un très léger décalage. Il semble que l'évolution des concentrations mesurées par le spectrophotomètre soit mieux synchronisée avec le débit que l'évolution des concentrations mesurées au laboratoire. Ce décalage, qui est sans doute due à une imparfaite synchronisation des horloges des appareils, est important lorsqu'on étudie les processus en crue et notamment les formes des hystérèses concentration-débit pour identifier les sources de COD mobilisées au cours de la crue (Morel et al., 2009).

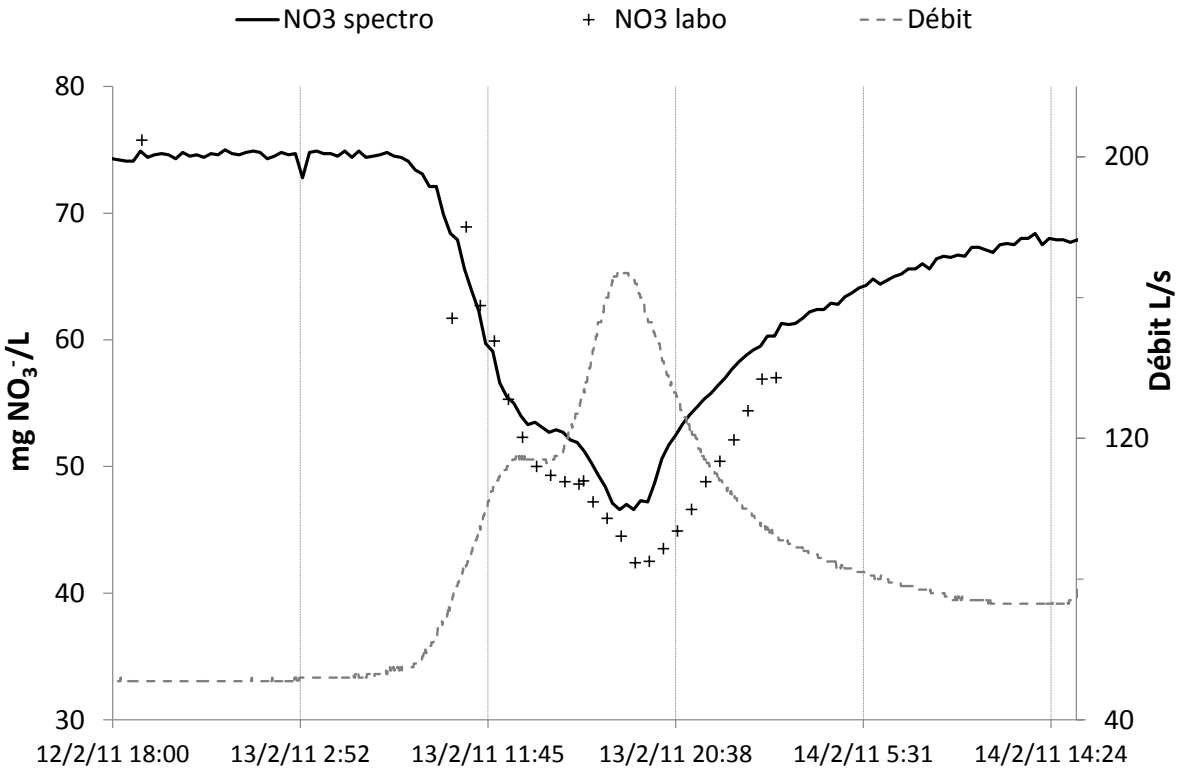


Figure 9 a

Figure 9 b

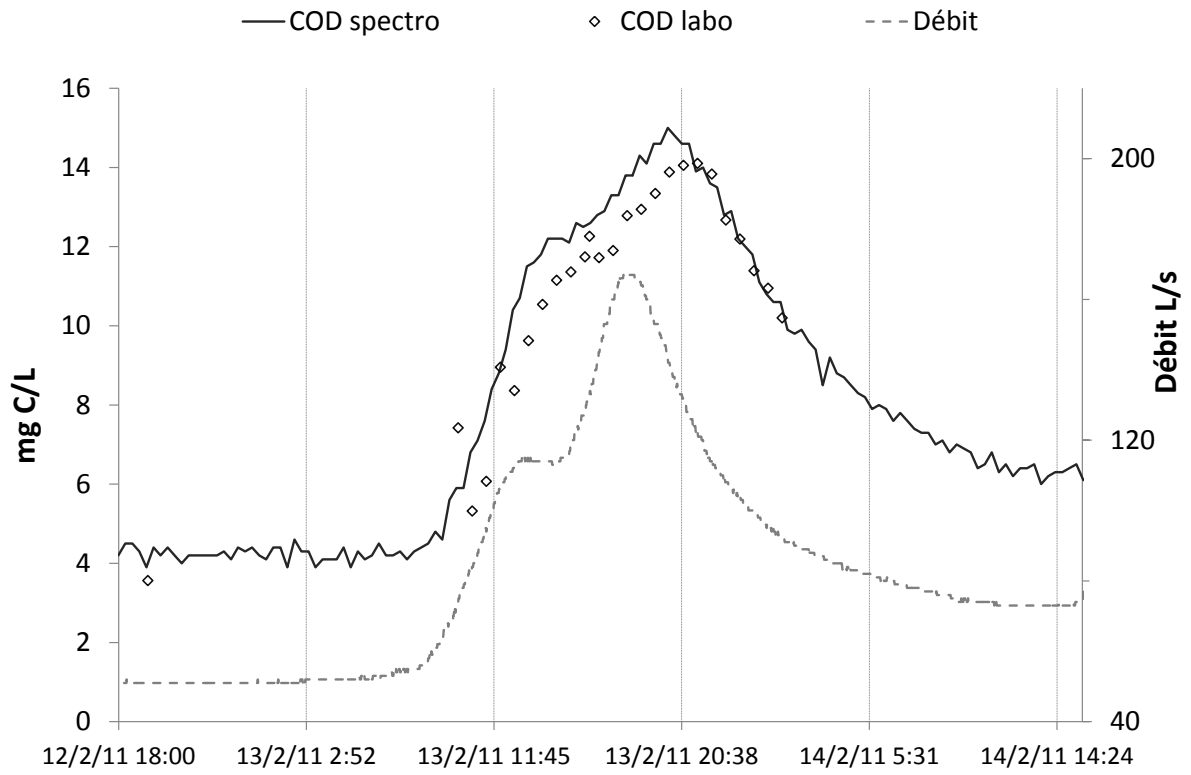


Figure 9 .Evolutions des concentrations en nitrate **(a)** et en COD **(b)** au cours de la crue du 13/02/2011 à l'exutoire de Kervidy-Naizin, mesurées au laboratoire et mesurées *in situ* par le spectrophotomètre.

Conclusions

Les résultats présentés montrent l'intérêt de l'utilisation d'un spectrophotomètre UV-visible pour la mesure en continu et *in situ* de la qualité de l'eau à l'exutoire d'un bassin versant. Le traitement des spectres par les algorithmes du constructeur (calibration globale) engendre un biais systématique et doit être amélioré par une calibration locale. Concernant la mesure du nitrate, la calibration locale permet de suivre les concentrations sur une période indépendante de cette calibration. La mesure est peu sensible au développement de biofilms et à l'encrassement. Par ailleurs, les niveaux de concentrations importants du cours d'eau dans le cas étudié facilitent la détection de ces concentrations et de leurs variations. Sur des eaux très pauvres en nitrate, il est possible que les performances du capteur soient moins bonnes. La mesure du COD est plus délicate car très sensible au développement de biofilms en période de printemps. Seul un nettoyage manuel ou/et à l'antifouling est efficace pour éviter la dérive de la mesure. Un projet d'acquisition des données à distance est en cours pour suivre l'état d'encrassement et ajuster en temps réel ces opérations de maintenance. Certains utilisateurs du spectrolyser ont travaillé sur la redéfinition du traitement des spectres d'absorbance par la méthode (PLS) (Torres et al., 2006). Une collaboration avec la NCSU (North Carolania State University) est en cours pour appliquer la méthode (PLS) directement aux données locales, dans le but d'améliorer la mesure et d'accéder à d'autres éléments chimiques,

tel que le phosphore (forme soluble). En dehors des périodes de dérive qui sont à présent bien identifiées, les résultats montrent une bonne concordance entre les analyses au laboratoire et les mesures du spectrophotomètre, à la fois pendant le débit de base et les événements de crue. Ces méthodes de suivi sont donc pertinentes pour accéder à une mesure très haute fréquence des concentrations dans les cours d'eau et aux applications qui en découlent : suivi des crues, amélioration des estimations de flux de solutés, détection de variations sub-journalières (Faucheux et al., 2013). Elles offrent par ailleurs de nouvelles perspectives pour guider la conception des stratégies de suivi dans les observatoires environnementaux pour fournir des séries temporelles denses auxquelles seraient applicables des techniques d'analyse du signal encore peu utilisées dans le domaine des sciences de l'eau, comme l'analyse spectrale (Aubert et al., 2014) qui permet d'identifier des signatures chimiques.

Références bibliographiques

Aubert A, Kirchner J, Gascuel-Odoux C, Faucheux M, Gruau G, Mérot P (2014) Fractal water quality fluctuations spanning the periodic table in an intensively farmed watershed. *Environ Sci Technol* **48** : 930-937.

Faucheux M, Fovet O, Gruau G, Jaffrézic A, Petitjean P, Gascuel-Odoux C, Ruiz L (2013) Real time high frequency monitoring of water quality in river streams using a UV-visible spectrometer: interest, limits and consequences for monitoring strategies. EGU2013-9424.

Halliday S, Wade A , Skeffington R, Neal C, Reynolds B, Rowland P, Neal M, Norris D (2012) An analysis of long-term trends, seasonality and short-term dynamics in water quality data from Plynlimon, Wales. *Sci Total Environ* **434** : 186-200.

Langergraber G, Fleischmann N, Hofstaedter F (2003) A multivariate calibration procedure for UV/VIS spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Water Sci Technol* **47(2)** : 63-71.

Moatar F, Meybeck M (2005) Compared performances of different algorithms for estimating annual nutriment loads discharged by the eutrophic river Loire. *Hydrol Process* **19 :** 429-444

Molenat J, Gascuel-Odoux C, Ruiz L, Gruau G (2008) Role of water table dynamics on stream nitrate export and concentration in agricultural headwater catchment (France). *J Hydrol* **348 (3-4)** : 363-378.

Morel B, Durand P, Jaffrezic A, Gruau G, Molenat J (2009) Sources of dissolved organic carbon during stormflow in a headwater agricultural catchment. *Hydrol Process* **23(20)** : 2888-2901.

Moriasi DN, Arnold JG, Van Liew MW, Bingner RL, Harmel RD, Veith TL (2007) Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed. *Am Soc Agric Biol Eng* **50(3)** : 885-900.

Neal C, Reynolds B, Rowland P, Norris D, Kirchner JW, Neal M, Sleep D, Lawlor A, Woods C, Thacker S, Guyatt H, Vincent C, Hockenhull K, Wickham H, Harman S, Armstrong L (2012) High-frequency water quality time series in precipitation and streamflow: from fragmentary signals to scientific challenge. *Sci Total Environ* **434** : 3-12.

Rieger L, Langergraber G, Thomann M, Fleischmann N, Siegrist H (2004) Spectral in-situ analysis of NO_2, NO_3, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP. *2nd International Conference on Automation in Water Quality Monitoring Location, Vienna, April 19-20, 2004.*

Torres A, Bertrand-Krajewski J-L (2006) Amélioration des algorithmes d'étalonnage d'un spectromètre UV-visible pour le mesurage in situ en continu des polluants dans les effluents urbains. *24 è Rencontres AUGC, La Grande Motte, juin 1-2, 2006.*

Wade AJ, Palmer-Felgate EJ, Halliday SJ, Skeffington RA, Loewenthal M, Jarvie HP, Bowes MJ, Greenway GM, Haswell SJ, Bell IM, Joly E, Fallatah A, Neal C, Williams RJ, Gozzard E, Newman JR (2012) Hydrochemical processes in lowland rivers: insights from in situ, high-resolution monitoring. *Hydrol Earth Syst Sci* **16** : 4323-4342.

Remerciements

Cet appareil de mesure a été financé dans le cadre du S3O (Service de soutien aux systèmes d'observation) de l'OSU de Rennes. Nous remercions Alice Aubert, Chantal Gascuel-Odoux, Laurent Ruiz et Jordy Salmon-Monviola pour leur aide au traitement des données et à la rédaction du document. Nous remercions aussi vivement Liliane Savoye (INRA UMR CARRTEL) qui a été sollicitée par le Cahier des Techniques de l'INRA pour relire l'article.