

English below.

## PROPOSITION DE THESE

L'équipe Physico-chimie de l'Environnement du LASIR (UMR 8516 - <http://lasir.cnrs.fr>) recherche un(e) candidat(e) pour une bourse de thèse financée à partir du 1<sup>e</sup> octobre 2019.

**Titre :** Développement d'outils de caractérisation et de **SU**ivi de la **Matière Organique** dissoute dans les masses d'eau du bassin Artois-Picardie (SUMO)

**Mots clés :** matière organique, eutrophisation, réactivité, fluorescence, chromatographie par exclusion stérique, mesure en ligne.

### Résumé :

Contrairement à la plupart des masses d'eau en France, celles du bassin Artois-Picardie sont des systèmes lenticques, de petites tailles et souvent canalisés avec pour conséquences directes : (i) des apports importants de matière en suspension (MES) lors du lessivage des sols colmatant les habitats et détériorant la qualité de l'eau ; (ii) des flux de polluants significatifs des STEU et des rejets industriels en raison d'un tissu urbain souvent dense, impactant l'état chimique et biologique des masses d'eau ; et (iii) des apports plus ou moins connus issus des déversoirs d'orage. L'ensemble de ces apports souvent enrichis en matière organique et sels nutritifs favorise des phénomènes d'eutrophisation.

Plus particulièrement, la matière organique (MO) présente dans les cours d'eau est progressivement dégradée par les micro-organismes qui consomment l'oxygène dissous présent, en libérant du dioxyde de carbone, de l'azote et du phosphore. Si cette matière organique est présente en trop forte quantité, le système aquatique (pouvant être considéré comme un réacteur biologique) est déséquilibré, ce qui conduit à une dégradation de son état écologique. D'un point de vue réglementaire, seul le dosage du carbone organique dissous sert d'indicateur pour caractériser la matière organique dans les cours d'eau. En ce qui concerne les déversoirs d'orage et les STEU qui se déversent dans les rivières, les indicateurs de la matière organique sont la DCO et la DBO<sub>5</sub>. Paramètres essentiels, ils n'en demeurent pas moins largement insuffisants pour comprendre l'origine et le devenir de la matière organique dans les effluents et les systèmes aquatiques. En effet, la matière organique présente dans un cours d'eau n'est pas unique mais se compose en fait de nombreuses familles de molécules : protéines, substances humiques et fulviques, sucres, acides gras... Ces molécules ont des réactivités diverses et peuvent provenir de sources endogènes ou exogènes ce qui rend les études de la MO difficiles et souvent partielles. Cependant, une caractérisation poussée de ces différentes espèces permettra de déterminer l'origine de la MO (Baker et al., 2003), ou encore sa réactivité/dégradabilité à court terme dans le milieu (Khamis et al., 2017).

De plus, quelques études ont mis en évidence une évolution rapide à l'échelle de la journée de la quantité et de la composition de la matière organique dissoute. Cette évolution peut être d'origine anthropique : rejets industriels ou agricoles en régime normal (Baker et al., 2003) ou par temps de pluie (Carstea et al., 2009), remise en suspension de sédiment (étude préliminaire réalisée dans la Deûle en juin 2018, non publiée)... Ces variations peuvent également être d'origine naturelle : marée, développement algal, lessivage des sols... (Spencer et al., 2007).

Le développement de nouvelles méthodes alternatives pour la mesure de la matière organique dans les masses d'eau continentales est donc le cœur de ce projet pour tracer l'origine et le devenir de ces composés très divers, à l'origine probable de phénomènes d'eutrophisation. Ces nouveaux outils auront pour caractéristique de réaliser une mesure *in situ* (ou *a minima* en ligne), à haute fréquence (analyse au moins une fois par heure) qui prends en compte la composition complexe de la matière organique dissoute. Le couplage des analyseurs de terrain à des analyses de laboratoire sera ensuite réalisé grâce à un outil d'analyse statistique en temps réel qui permettra de mettre en place

une stratégie d' « échantillonnage intelligent », c'est-à-dire le prélèvement d'eaux les plus pertinentes pour la compréhension de l'évolution du milieu.

**Développement analytique.** Cette partie fait suite aux travaux prospectifs et préliminaires menées par Mmes Falantin et Bhurtun et par M. Adusei Gyamfi au cours de leur thèse de doctorat. Au laboratoire, la première technique qui sera utilisée est la spectroscopie de fluorescence moléculaire qui permet de mettre en évidence des grandes classes de composés (substances humiques et fulviques et protéines), au travers de leurs chromophores. L'utilisation de cet outil sera couplée à la chromatographie par exclusion stérique pour donner des informations sur la distribution en taille de ces matières organiques très diverses. En s'appuyant sur ces outils de laboratoire, le développement de systèmes de terrain à haute fréquence d'analyse sera une des parties les plus novatrices de cet axe. L'optimisation et la validation de protocoles d'échantillonnage automatique sur le terrain seront réalisées. Les performances de sondes commerciales vendues pour la caractérisation de la matière organique *in situ* ainsi que de sondes fabriquées au laboratoire seront également évaluées. De plus, les informations récoltées à l'aide de ces outils permettront aussi d'essayer de faire le lien avec le paramètre DBO<sub>5</sub>. Un nouvel outil statistique sera également développé lors de cette thèse en lien avec l'équipe de chimiométristes du laboratoire : un traitement des données simples en temps réel permettra de prélever des échantillons pertinents pour des analyses plus avancées au laboratoire et ainsi limiter les mesures et donc les coûts. Cette démarche d' « échantillonnage intelligent » pourra par la suite être utilisée pour d'autres paramètres que la MO. Enfin, ce travail pourrait aboutir à une proposition de construction d'une sonde plus performante en fonction de la nature de la MON présente dans le bassin Artois-Picardie.

**Application à au milieu naturel.** Les outils de terrain haute fréquence précédemment développés permettront l'observation d'apports de matière organique lors d'évènements climatiques courts ou de rejets industriels/urbains ponctuels. Leur transportabilité pourra également permettre d'effectuer des caractérisations spatiales sur le linéaire pour le dépistage des sources de contamination. A l'heure actuelle, un site atelier proche de l'Université de Lille a déjà été présélectionné en accord avec la MEL : il s'agit de la Marque à Villeneuve d'Ascq qui reçoit les effluents de la STEU de Villeneuve d'Ascq, ainsi que les eaux du lac du Héron, bassin d'orage de la MEL. Une station automatique pilote devrait d'ailleurs être installée au niveau de la station de relevage des eaux du lac pour les tests analytiques et métrologiques sur site ainsi que les premiers suivis en ligne.

#### **Encadrement :**

- Directeur de thèse : Pr. Gabriel Billon ([gabriel.billon@univ-lille.fr](mailto:gabriel.billon@univ-lille.fr))
- Co-directeur de thèse : Pr Jean-Paul Cornard ([jean-paul.cornard@univ-lille.fr](mailto:jean-paul.cornard@univ-lille.fr))
- Co-encadrant : Dr. Pierre-Jean Superville ([pierre-jean.superville@univ-lille.fr](mailto:pierre-jean.superville@univ-lille.fr))

#### **Profil recherché :**

Chimiste de formation, ingénieur ou titulaire d'un M2. Rigoureux avec un goût prononcé pour le travail expérimental en laboratoire et les manipulations sur le terrain. Des connaissances en programmation pour le traitement statistique pourraient être bienvenues mais non nécessaires.

Pour postuler, envoyer un CV et une lettre de motivation à P.-J. Superville avant le 3 mai 2019. Merci de mentionner SUMO dans l'objet du mail.

# PHD SCHOLARSHIP PROPOSAL

The LASIR Physical and Environmental Chemistry Team (UMR 8516 - <http://lasir.cnrs.fr>) is looking for a candidate for a PhD scholarship starting on October 1st, 2019.

**Title:** Development of tools for the characterization and monitoring of dissolved organic matter in aquatic systems of the Artois-Picardy basin.

**Keywords:** organic matter, eutrophication, reactivity, fluorescence, steric exclusion chromatography, online measurement.

## **Summary:**

Unlike most water bodies in France, those in the Artois-Picardy basin are small, lentic systems, often channelled and as a consequence: (i) significant inputs of suspended particulate matter (SPM) during soil leaching, clogging habitats and degrading water quality; (ii) significant flows of pollutants from WWTPs and industrial discharges due to an often dense urban fabric, impacting the chemical and biological status of water bodies; and (iii) more or less known inputs from stormwater overflow systems. All these inputs, often enriched with organic matter and nutrients, promote eutrophication.

In particular, organic matter (OM) in watercourses is gradually degraded by micro-organisms that consume the dissolved oxygen present, releasing carbon dioxide, nitrogen and phosphorus. If too much of this organic matter is present, the aquatic system (which can be considered a biological reactor) is unbalanced, leading to a degradation of its ecological status. From a regulatory point of view, only the determination of dissolved organic carbon (DOC) is used as an indicator to characterize organic matter in watercourses. For storm overflows and WWTPs that discharge into rivers, the indicators of organic matter are the Chemical and biological oxygen demand (COB and BOD<sub>5</sub>). Although they are essential parameters, they are still largely insufficient to understand the origin and fate of organic matter in effluents and aquatic systems. Indeed, the organic matter present in a watercourse is not unique but is in fact composed of many families of molecules: proteins, humic and fulvic substances, sugars, fatty acids... These molecules have various reactivities and can come from endogenous or exogenous sources, which makes OM studies difficult and often partial. However, a thorough characterization of these different species will make it possible to determine the origin of OM (Baker et al., 2003), or its reactivity/degradability in the environment in the short term (Khamis et al., 2017).

In addition, a few studies have highlighted a rapid change in the quantity and composition of dissolved organic matter over the course of one day. This evolution can be of anthropogenic origin: industrial or agricultural discharges under normal conditions (Baker et al., 2003) or in rainy weather (Carstea et al., 2009), sediment resuspension (preliminary study carried out in the Deûle in June 2018, unpublished)... These variations can also be of natural origin: tides, algal development, soil leaching... (Spencer et al., 2007).

The development of new alternative methods for measuring organic matter in inland water bodies is therefore at the heart of this project to trace the origin and fate of these very diverse compounds, which are likely to cause eutrophication phenomena. These new tools will be characterized by an in situ (or at least online), high frequency

(analysis at least once an hour) measurement that takes into account the complex composition of the dissolved organic matter. The coupling of field analyzers to laboratory analyses will then be carried out using a real-time statistical analysis tool that will make it possible to implement a "smart sampling" strategy, i.e. the sampling of the most relevant water to understand the evolution of the aquatic environment.

**Analytical development.** This part follows the prospective and preliminary work carried out by Mrs Falantin and Mrs Bhurtun and Mr Adusei-Gyamfi during their doctoral thesis. In the laboratory, the first technique to be used will be molecular fluorescence spectroscopy, which makes it possible to identify large classes of compounds (humic and fulvic substances and proteins), through their chromophores. The use of this tool will be coupled with steric exclusion chromatography to provide information on the size distribution of these very diverse organic materials. Based on these laboratory tools, the development of high-frequency field systems for analysis will be one of the most innovative parts of this axis. Optimization and validation of automatic sampling protocols in the field will be carried out. The performance of commercial probes, sold for the in situ characterization of organic matter as well as probes manufactured in the laboratory will be evaluated. The information collected using these tools will allow us to try to make the link with the BOD5 parameter. A new statistical tool will also be developed during this thesis in collaboration with the laboratory's team of chemometrists: simple real-time data processing will trigger the automated collection of relevant samples for more advanced analyses in the lab, thus limiting measurements and costs. This "intelligent sampling" approach will then be used for parameters other than OM. Finally, this work could lead to a proposal for the construction of a more efficient probe depending on the nature of the OM present in the Artois-Picardy basin.

**Application to the natural environment.** The high-frequency field tools previously developed will allow the observation of organic matter inputs during short climatic events or punctual industrial/urban discharges. Their transportability may also allow spatial characterizations on streams to be carried out in order to identify sources of contamination. At present, a test site near the University of Lille has already been pre-selected in agreement with the Lille European Metropolis (MEL): it is the Marque River in Villeneuve d'Ascq which receives the effluents of the WWTP, as well as the water from Lac du Héron, a storm water basin. An automatic pilot station will be installed at the lake water pumping station for on-site analytical and metrological tests and the first online monitoring.

#### **Supervision:**

- Thesis Director: Prof. Gabriel Billon ([gabriel.billon@univ-lille.fr](mailto:gabriel.billon@univ-lille.fr))
- Co-supervisor: Prof. Jean-Paul Cornard ([jean-paul.cornard@univ-lille.fr](mailto:jean-paul.cornard@univ-lille.fr))
- Co-supervisor : Dr. Pierre-Jean Superville ([pierre-jean.superville@univ-lille.fr](mailto:pierre-jean.superville@univ-lille.fr))

#### **Candidate profile:**

Chemist by training, MSc graduate. Rigorous with a pronounced taste for experimental laboratory work and field experimentation. Knowledge of programming for statistical processing could be an asset.

To apply, please send your CV and cover letter to P.-J. Superville before May 3<sup>rd</sup> 2019. Please mention SUMO in the object of your email.