

N°d'ordre 42210

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ LILLE 1 – SCIENCES ET TECHNOLOGIES

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

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique, Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Par

Anastasia IVANOVSKY

**Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu
récepteur en zone urbaine.**

Cas de rejets dans La Marque à Villeneuve d'Ascq.

Date de soutenance : 05 décembre 2016

Marc ELSKENS	Professeur, Vrije Universiteit Brussel (VUB)	Rapporteur
Gilles VARRAULT	Professeur, Université Paris-Est-Créteil (UPEC)	Rapporteur
Cécile GROSBOIS	Professeur, Université François Rabelais, Tours	Examineur
Jean PRYGIEL	Professeur associé, Université Lille 1	Examineur
Emmanuel BUGNER	Docteur, Métropole Européenne de Lille (MEL)	Examineur
Gabriel BILLON	Professeur, Université Lille 1	Directeur
Justine CRIQUET	Maître de Conférences, Université Lille 1	Encadrant
Claire ALARY	Maître de Conférences, Ecole des Mines de Douai	Encadrant

« Les missions impossibles sont les seules qui réussissent »

J-Y. Cousteau

Remerciements

Les traditionnels remerciements d'un manuscrit... La première chose que j'ai apprise c'est qu'il y a autant de façon de faire une thèse que de doctorants, de multiples façons de la vivre, de l'apprivoiser et de la finir.

Je me suis toujours dit que La Thèse c'était comme être enceinte : une gestation. On attend patiemment que le bébé se forme. La première année c'est comme les trois premiers mois : c'est le déni, on n'en veut plus, on en a des nausées ... La seconde année : de 3 à 6 mois, tout va bien, on prend confiance, on est heureuse ... Dernière année, les trois derniers mois : on vomit, on n'en peut plus, on veut juste l'expulser ce gros bébé qui commence à prendre beaucoup trop de place ... Et finalement on ne le trouve pas si mal.

Je vais commencer par remercier de façon sérieuse les directeurs de laboratoires d'accueil. Tout d'abord merci à **Hervé Vezin**, directeur du LASIR, laboratoire au sein duquel j'ai fini ma thèse. Mais aussi **Thomas Servais**, ancien directeur du laboratoire Géosystèmes, là où tout a commencé avant ma transition vers le monde de la chimie.

J'aimerais également remercier mon directeur de thèse, **Gabriel Billon**, pour son soutien surtout les derniers mois où le bout du tunnel me semblait interminable ; et à mes encadrantes **Justine Criquet** et **Claire Alary**.

Merci également à tous les membres du projet OPUR, aux discussions lors des comités de pilotage ou scientifique, qui m'ont permis d'avancer dans mes analyses et ma réflexion : ainsi qu'**Isabelle Saunier**, membre de la MEL du service veille écologique à Ronchin. Merci également à Sonja pour ses analyses d'isotopes et à Paula pour avoir corrigé mon anglais, entre deux présentations à l'EGU !

Je tiens à remercier l'ensemble du jury d'avoir accepté de juger ce travail.

Ma thèse s'est déroulée au sein de l'équipe physico-chimie de l'environnement et je voudrais donc également remercier les différents maîtres de conférence, ou professeurs qui y sont présents et qui ont ponctué ces trois ans : **Michel Wartel**, **Abdel Bougrhiet**, **Ludovic Lesven**, **Sopheak Net-David**, **Baghdad Ouddane** et le petit nouveau que j'ai connu au tout début durant sa fin de thèse, **Pierre-Jean Superville**.

Pour tout ce qu'ils m'ont apporté humainement et techniquement, je remercie également chaleureusement l'équipe technique, qui fait tourner ce laboratoire et avec qui j'ai souvent décompressé, par ordre d'apparition : **Christine**, **Véronique** et **Mélinda**. Et bien sûr je n'oublie pas notre McGyver, **David Dumoulin**, qui a été mon premier co-bureau et celui avec qui beaucoup de discussion ont eu lieu tant sur l'apprentissage des techniques analytiques, que sur la façon de voir et d'appréhender les différentes étapes professionnelles ou personnelles. Merci à vous pour ce soutien moral, les pauses café et les moments de détente au RU ou autour d'une bière...

Merci également à **Jérôme Pohu** pour son aide durant toutes les missions terrains, voguant sur le lac du Héron quelles que soient les conditions météorologiques ! Merci à tous ceux qui m'ont

aidé sur le terrain, ils se reconnaîtront ! Merci à **Angel Belles**, ancien bordelais lui aussi, venu faire un post-doctorat sur le projet OPUR et qui m'a également bien aidé sur les résultats concernant les micropolluants organiques...

Merci à **Ludovic Duponchel** pour son soutien et son aide lors du traitement de mes données sous Matlab pour appuyer mes interprétations.

Merci à tous les thésards du LASIR que j'ai eu la chance de rencontrer et d'échanger ; et à qui je souhaite une belle carrière et surtout une vie épanouissante, quelle qu'elle soit ; **Josselin, Silvère, Thomas, Mattéo, Maya, Cécilia, Romain, Siewert, Oscar, Suzanah, Dima, Rafika, Chaza, Emilie** et aux autres que je connais moins bien. Bienvenue aux nouveaux **Simone** et **Henry**, profitez de tout ce que ces trois années vont-vous apporter...

Un grand merci aux thésards de l'ancien Géosystèmes qui sont devenus bien plus que de simples collègues : **Fabio, Maxime, Chloé, Lorena, Ninon, Martin, Matthieu, Méléso, Brenda, Gaël** et bien sûr mon pilier scientifique, de rires et de pleurs, mon amie **Sandro** !!

Merci aux différents stagiaires qui sont passés par ici et qui m'ont aidé de près ou de loin sur ce sujet : **Laure** et **Florence**.

Un énorme gigantesque merci à ma co-burette, **Prat'**, à qui je souhaite une très belle thèse, une carrière riche de rencontres et de résultats à la hauteur de notre cher Wade ☺ Tu vas beaucoup me manquer, et j'espère que tu auras quelqu'un d'aussi prévenant que toi, à la fin pour te soutenir ! Je ferai de mon mieux à distance !

Merci à mes amis de toujours : **Solène, Rüli, Bleurette, Mirn', Margoulette, Marie, Léa, Manue, Pablo, Cyril, Simon, Nathan, Jerem, Felix** ... Un grand merci aux nouveaux rencontrés à Lille mais qui resteront, je pense, j'espère, plus longtemps sur ma route : **Mes morues, Guillaume, mes grimperouettes, les urbas de la SPL, Agathe, Ricca**... Ces trois ans ont été riches en rencontres et en changement ! D'ailleurs, les plus belles sont souvent inattendues et peuvent être sur le pas de votre porte, merci **Thibaut** pour ton soutien et ta bienveillance.

Merci à **Alexandra Coynel**, sans toi je ne serais probablement pas là ! Et Merci à **Gérard Blanc** qui nous as dit un jour de devenir des éponges et de ne pas être des toiles cirées ;)

Enfin, merci à ma famille qui a toujours été là pour me poser la fameuse question « Alors ça avance ? Tu as bientôt fini ? Quand est ce que tu rentres à Bordeaux ? » Je peux enfin leur répondre : bientôt ! :) Merci donc à ma mamie, mes frères, mes oncles et ma tante, ma cousine et un énorme merci à mon papa et ma maman pour avoir été là dans les nombreux moments de doutes... Merci à vous tous de croire en moi et de me donner la force de continuer.

A ma mamie Aga et mon papi Pierrot.

Glossaire

2,4-D : Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

2,4-MCPA : Acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique

AEAP : Agence de l'Eau Artois-Picardie

ADN : Acide DésoxyriboNucléique

ATP : Adénosine TriPhosphate

BV : Bassin Versant

CAF : Caféine

CBZ : Carbamazépine

CCD : Charge Coupled Device

CCT : Collision Cell Technology

Chl α : Chlorophylle α

COD : Carbone Organique Dissous

COFRAC : Comité français d'accréditation

CRM : Certified Reference Material

CV : Coefficient de variation

DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours

DCE : Directive Cadre sur l'Eau

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DO : Déversoir d'Orage

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

EH : Equivalent Habitant

ENLM : Espaces Naturels Lille Métropole

ETM : Eléments Traces Métalliques

GC-MS : Gaz Chromatography-Mass Spectrometry

GPRS : General Packet Radio Service

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

I2M2 : Indice Invertébrés Multimétrique

IBD : Indice Biologique Diatomées

IBGN : Indice Biologique Global Normalisé

IBMR : Indice Biologique Macrophytique en Rivière

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry

IPR : Indice Poisson Rivière

IPR + : Indice Poisson Rivière Plus

K_d : coefficient de distribution

LASIR : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman

LMCU : Lille Métropole Communauté Urbaine

MEEM : Ministère de l'Environnement, de l'Énergie et de la Mer

MEL : Métropole Européenne de Lille

MES : Matières En Suspension

MO : Matière Organique

ND : Non Délivré

NGF : Nivellement Général de la France

NPOC : Non-Purgeable Organic Carbon

NQE : Normes de Qualité Environnementale

NQE-CMA : Norme de Qualité Environnementale, Concentration Maximale Admissible

NQE-MA : Norme de Qualité Environnementale, Moyenne Annuelle

NTK : azote total Kjeldhal (azote ammoniacal + azote organique)

ONEMA : Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques

OPUR : Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu naturel récepteur en zone Urbaine : un enjeu citoyen. Cas de rejets dans la Marque à Villeneuve d'Ascq.)

PC : PhycoCyanine

PCB : PolyChloroBiphényles

PE : PhycoÉrythrine

Porg : Phosphore Organique

Q : débit

RCO : Réseau de Contrôle Opérationnelle

RCS : Réseau de Contrôle de Surveillance

RHAP : Réseau Historique Artois-Picardie

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

SANDRE : Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau

SDAGE : Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux

SEEE : Système d'Évaluation de l'Etat Ecologique

SIM : Selected Ion Mass

SPE : Solid Phase Extraction (Extraction sur Phase Solide)

STEU : Station de Traitement d'Eaux Usées

SYRAH-CE : SYstème Relationnel d'Audit de l'Hydromorphologie des Cours d'Eau

Table des matières

<i>Glossaire</i>	<i>i</i>
<i>Table des matières</i>	<i>v</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>xi</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>xv</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>

Chapitre I – Pressions et impacts sur les rivières en milieu (péri-) urbain

I.1. Cycles et processus biogéochimiques en rivière	5
I.1.a Paramètres physico-chimiques et généraux	6
I.1.b. Nutriments	9
I.1.c. Eléments majeurs et traces	12
I.2. Pressions sur les cours d'eau en milieu urbanisé	18
I.2.a. Eaux usées urbaines	19
I.2.b. Eaux usées pluviales et de ruissellement en milieu urbain	21
I.2.c. Autres activités anthropiques	22
I.3. Impact de charges polluantes sur la qualité des masses d'eau	23
I.3.a. L'eutrophisation	23
I.3.b. Type de pollution et toxicité	25
I.3.b.i. Pollution ponctuelle	25
I.3.b.ii. Pollution diffuse	26
I.4. Réglementation sur l'évaluation de la qualité des masses d'eau	27
I.5. Conclusions	32

Chapitre II – Site d'étude et stratégie expérimentale

II.1. Généralités sur les masses d'eau dans le bassin Artois-Picardie	33
II.2. Site d'étude	34
II.2.a. La Marque dans le bassin versant Marque-Deûle	34
II.2.a.i. Contexte géologique	35
II.2.a.ii. Caractéristiques générales de La Marque Rivière	37
II.2.a.iii. Pressions anthropiques et état de la masse d'eau	39
II.2.b. Présentation du site d'étude	41
II.2.b.i. Le lac du Héron	42
II.2.b.ii. La station d'épuration de Villeneuve d'Ascq	45
II.3. Sites de prélèvement et stratégie d'échantillonnage	47
II.3.a. Sites de prélèvement basse-fréquence	48
II.3.b. Stations automatiques et bouée instrumentée	49
II.3.b.i. Stations automatiques	49
II.3.b.ii. Bouée instrumentée	51
II.4. Du prélèvement aux analyses des échantillons	52
II.4.a. Prélèvement des eaux de surface	52
II.4.b. Mesures in situ	52
II.4.c. Analyses des eaux de surface	53
II.4.c.i. Carbone organique dissous	53
II.4.c.ii. Eléments majeurs et traces métalliques	53
II.4.c.iii. Anions et ammonium	55
II.4.c.iv. Analyse de micropolluants organiques	55
II.4.d. Sédiment	56
II.4.d.i. Prélèvement et prétraitement	56
II.4.d.ii. Caractérisation du contenu métallifère	57
II.4.d.iii. Caractérisation du contenu en HAPs et PCB	58
II.5. Conclusions	59

Chapitre III – Evaluation de la qualité de l’eau d’un cours d’eau en milieu péri-urbain

III.1. Paramètres physico-chimiques et éléments nutritifs	61
III.1.a. Introduction	62
III.1.b. Material and methods	64
<i>III.1.b.i. Setting of the Marque River and the study area</i>	64
<i>III.1.b.ii. Historical data provided by external institutions</i>	64
<i>III.1.b.iii. Water sampling and analysis</i>	65
<i>III.1.b.iv. Statistical analysis</i>	66
III.1.c. Results and discussion	67
<i>III.1.c.i. Overview of the river behavior</i>	67
<i>III.1.c.ii. Nutrients</i>	75
<i>III.1.c.iii. Principal Component Analysis (PCA)</i>	81
<i>III.1.c.iv. Implications for the water quality monitoring</i>	83
III.1.d. Conclusions	84
III.2. Contenu en micropolluants	89
III.2.a. Eléments traces métalliques	89
<i>III.2.a.i. Généralités sur l’année 2014</i>	89
<i>III.2.a.ii. Variations mensuelles</i>	90
III.2.b. Traceurs organiques	94
<i>III.2.b.i. Généralités sur l’année 2014</i>	96
<i>III.2.b.ii. Variations mensuelles</i>	97
III.3. Conclusions	103

Chapitre IV – Fonctionnement d’un bassin de rétention d’eaux pluviales en milieu urbain

IV.1. Capacité épuratoire du lac du Héron	105
IV.1.a. Introduction	106
IV.1.b. Material and methods	107
IV.1.b.i. Study area	107
IV.1.b.ii. Sampling, pre-treatment of the samples and in-situ measurements	108
IV.1.b.iii. Water analysis	110
IV.1.b.iv. Sediment analysis	111
IV.1.b.v. Load of pollutants and contribution of the lake to the receiving watercourse	112
IV.1.c. Results and discussion	112
IV.1.c.i. Trace metals	112
IV.1.c.ii. PAHs and PCB	118
IV.1.c.iii. Additional urban indicators: caffeine, carbamazepine, nitrogen and phosphorus	120
IV.1.d. Conclusions	127
IV.2. Suivi haute-fréquence du plan d’eau	134
IV.2.a. Suivi des paramètres physico-chimiques	134
IV.2.b. Suivis des pigments photosynthétiques et lien avec les analyses phytoplanctoniques	137
IV.3. Conclusions	142

Chapitre V – Estimation de l’impact de deux ouvrages de traitement des eaux sur le milieu naturel récepteur

V.1. Bilan hydrologique	143
V.2. Calcul de charge et de contribution	148
V.3. Impact du rejet de la STEU sur la qualité de l’eau de La Marque	149
V.3.a. Paramètres généraux	150
V.3.a.i. Oxygène dissous	150
V.3.a.ii. COD	151
V.3.b. Nutriments	153
V.3.b.i. Nitrates	153
V.3.b.ii. Ammonium	154
V.3.b.iii. Phosphates	156
V.3.c. ETM	158
V.3.c.i. Cuivre	158
V.3.c.ii. Plomb	159
V.3.c.iii. Zinc	161
V.3.d. Micropolluants organiques	162
V.3.d.i. Caféine (CAF)	162
V.3.d.ii. Carbamazépine (CBZ)	164
V.4. Impact du rejet du lac du Héron sur la qualité de l’eau de La Marque	165
V.5. Apports des suivis haute-fréquence	166
V.5.a. Apports ponctuels du lac du Héron vus par la mesure haute-fréquence	166
V.5.b. Comparaison amont-aval dans La Marque Rivière	173
V.6. Conclusions	178
 <i>Conclusion générale et perspectives</i>	 179
<i>Références bibliographiques</i>	185

Liste des figures

Figure 1. Cycles biogéochimiques simplifiés en milieu aquatique du carbone, de l'azote, du fer, du manganèse ainsi que d'un métal divalent (ici Zn) et d'un oxo-anion (ici As) (Nimick et al., 2011)	6
Figure 2. Schéma conceptuel du cycle global de l'azote (modifié d'après Dodds, 2002)	10
Figure 3. Cycle global du phosphore (Dodds, 2002)	11
Figure 4. Cycles de l'élaboration du SDAGE (site internet Gest'Eau, 14/08/16)	28
Figure 5. Schéma simplifié relatif à l'Evaluation de l'état d'une masse d'eau	29
Figure 6. Localisation du SAGE Marque Deûle (SAGE, RGC 2010, BD CARTHAGE, Gest'Eau)	35
Figure 7. Localisation (A, B) et contexte géologique simplifié (B) du bassin versant de La Marque, modifiée d'après Deschodt et Salvador (2009)	36
Figure 8. Coupe géologique simplifiée du fond de vallée de La Marque vers Bouvines (Deschodt et Salvador, 2009)	36
Figure 9. Occupation du sol du bassin versant de La Marque en 2006 (Source : AEAP)	38
Figure 10. Localisation générale de la zone d'étude	42
Figure 11. (1) Localisation de la chaîne des lacs à Villeneuve d'Ascq (point jaune : station de relevage) ; (2) carte bathymétrique et courant principal (flèche noire) ; (3) Entrée de la station de relevage ; (4) dégrilleur de la station de relevage	44
Figure 12. Vue amont du rejet de la STEU de Villeneuve d'Ascq dans La Marque	45
Figure 13. Localisation des stations échantillonnées lors du suivi mensuel (noir sur blanc) et lors du suivi haute-fréquence (blanc sur noir)	48
Figure 14. Points de prélèvements lors de la cartographie de janvier 2015	49
Figure 15. Station automatique de l'AEAP implantée à Tressin lors du suivi de mars-avril 2015. Intérieur de la station aval (Hempempont) avec le COT-mètre, FILEAU (préleveur-filtreur), et les appareils mesurant les nutriments	50
Figure 16. Photo du préleveur FILEAU, installé dans la station de mesures haute-fréquence, en aval de la zone d'étude	51
Figure 17. Bouée instrumentée acquise par l'AEAP	51

Figure 18. Location of the study area (land-use classification obtained from Corine Land Cover, IGN Scan 100, FWA Artois-Picardie, 2015)	66
Figure 19. High-frequency monitoring of dissolved oxygen, conductivity (σ), Dissolved Organic Carbon (DOC), turbidity, nitrate, ammonium and pH during summer 2014	71
Figure 20. High-frequency monitoring of dissolved oxygen, conductivity (σ), Dissolved Organic Carbon (DOC), turbidity, nitrate, ammonium, phosphate and pH during spring 2015	73
Figure 21. General parameters monitored at low-frequency (monthly measurements) between February 2014 and February 2015	74
Figure 22. Ammonium, nitrate and phosphate concentrations monitored at low-frequency (monthly measurements) between February 2014 and February 2015	78
Figure 23. Scores and loadings plots from PCA on high frequency monitoring dataset; a) in summer during dry days, b) in summer during rainstorms, c) in spring during dry days and d) in spring during rainstorms	82
Figure 24. Concentrations mensuelles en Cu, Pb et Zn, dans La Marque à la station amont (LM1). Les valeurs du débit journalier de La Marque lors des prélèvements sont également représentées. Les concentrations moyennes mesurées dans les piézomètres (ETM_sout), à proximité de La Marque sont indiquées (moyennes des concentrations de 11 piézomètres). Les barres d'erreurs de 10 % représentent l'incertitude de mesure estimée à partir d'un prélèvement d'eau réalisé 3 fois	91
Figure 25. Evolution des concentrations en zinc lixiviable à pH acide mesuré par voltampérométrie, en zinc dissous et de la pluviométrie sur La Marque en aval de la STEU à Hempempont	94
Figure 26. Concentrations mensuelles en CAF et CBZ dans La Marque, au point amont de la zone d'étude (LM1). Les barres d'erreurs de 20 % représentent l'incertitude de mesure estimée à partir d'un prélèvement d'eau réalisé 3 fois	98
Figure 27. Représentation de la concentration en caféine (A.) et en carbamazépine (B.) en LM1, en fonction de la température des eaux de surface à l'exclusion des valeurs extrêmes de janvier et février 2015 pour la CAF, pour contenir l'échelle	99
Figure 28. Représentation de la concentration en CAF (A.) et en CBZ (B.) en LM1, en fonction du débit de La Marque	100
Figure 29. Location of the study area and sampling sites for the monthly monitoring (stations 2 and 12) and for the spatial screening in January 2015 (stations 1 to 12). The white arrow represents the main water flow through the lake	108
Figure 30. Temporal variability of the nutrients concentrations from February 2014 to February 2015 and hydrological conditions. Contents at the entrance and at the outlet are respectively represented by crosses (×) and circles (●). The error bars represent the uncertainty of the measurements performed once on a water sampled three times (10 %)	124

Figure 31. Suivi en haute-fréquence de l'oxygène, du pH, des pigments photosynthétiques (Chl a, PC, PE). Les camemberts représentent les concentrations cellulaires (abondance totale) des différents embranchements du phytoplancton.....	135
Figure 32. Suivi en haute fréquence de la conductivité, de la température, de la turbidité et de la pluviométrie sur le lac du Héron de mars à décembre 2015.....	135
Figure 33. Corrélation positive entre la conductivité et l'oxygénation des eaux de surfaces du lac du Héron sur la période de suivi entre mars et décembre 2015. Corrélation faite sur les moyennes journalières.....	137
Figure 34. Débits de La Marque amont, du rejet de la STEU et du lac du Héron lors du suivi mensuel entre Février 2014 et Février 2015. (a) Données journalières ; (b) moyennes mensuelles.....	145
Figure 35. Conditions hydrologiques dans La Marque lors des suivis haute-fréquence et débits journaliers du rejet de la STEU et du lac du Héron.....	147
Figure 36. Schéma du site d'étude pour le calcul des charges et des contributions.....	148
Figure 37. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en oxygène dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles d'oxygène dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 5 % pour l'oxygène reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....	151
Figure 38. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en COD dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de COD de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le COD reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....	152
Figure 39 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en nitrates dans la Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de nitrates de la Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour les nitrates reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat ..	154
Figure 40. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en ammonium dans la Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles d'ammonium de la Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour l'ammonium reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....	155
Figure 41. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en phosphates dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de phosphates dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour les phosphates reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....	157
Figure 42. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en cuivre dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles	

de cuivre dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le cuivre reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....159

Figure 43. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en plomb dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de plomb dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le plomb reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....160

Figure 44. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en zinc dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de zinc dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le zinc reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....162

Figure 45. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en CAF dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de CAF dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 20 % pour la CAF reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....163

Figure 46. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en CBZ dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de CBZ dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 20 % pour la CBZ reflètent l'incertitude de la mesure réalisée sur certains échantillons en triplicat.....164

Figure 47. Suivi en haute-fréquence des paramètres généraux à la station d'Hempemont, en aval. Au printemps, les mesures en haute-fréquence de certains paramètres enregistrés par la bouée, positionnée sur le lac du Héron, sont reportées. Le fonctionnement des pompes déversant les eaux du lac du Héron dans La Marque est représenté en vert par des cycles on/off.....169

Figure 48. Suivi en haute-fréquence des nutriments à la station d'Hempemont, en aval. Le fonctionnement des pompes déversant les eaux du lac du Héron dans La Marque est représenté en vert par des cycles on/off.....170

Figure 49. Zoom sur l'impact du déversement du lac du Héron sur les paramètres généraux de la qualité de La Marque en été et au printemps.....171

Figure 50. Zoom sur l'impact du déversement du lac du Héron sur les éléments nutritifs de La Marque en été et au printemps.....172

Figure 51. Suivi des paramètres généraux en haute-fréquence de mesure sur La Marque, à la station amont (vert) et aval (noir). Les périodes de hautes-eaux sont identifiées par les cadres rouges et les mesures ponctuelles dans les eaux épurées de la STEU sont représentées par les triangles rouges.....176

Figure 52. Suivi des éléments nutritifs en haute-fréquence de mesure sur La Marque, à la station amont (vert) et aval (noir). Les périodes de hautes-eaux sont identifiées par les cadres rouges et les mesures ponctuelles dans les eaux épurées de la STEU sont représentées par les triangles rouges.....177

Liste des tableaux

Tableau 1. Composition chimique d'eaux de rivières et fleuves. (*) substrat rocheux définis dans les notices géologiques de Le Cateau (Delattre et al., 1967) pour La Selle et Lille-Halluin pour La Marque (Sangnier et al., 1968). Les données historiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP) en moyenne sur La Selle (2007-2012, Nombre de valeurs : 37) et à Forest-sur-Marque (2007-2012, Nombre de valeurs : 12) sont issues d'analyses sur eau non filtrée. Les données issues de la thèse sont faites sur eau filtrée à 0,45 µm.....	14
Tableau 2. Concentrations moyennes dans les horizons profonds de sols de type Loess dans la région des Hauts-de-France (anciennement Nord-Pas de Calais) (Sterckeman et al., 2006).....	15
Tableau 3. Concentrations dissoutes en éléments traces métalliques d'une rivière moyenne mondiale, de la Seine, de la Deûle, de La Selle et de La Marque. Les données historiques de La Marque sont issues de la station de Wasquehal du réseau de surveillance de l'AEAP, localisée à l'aval de notre site d'étude [2007-2012, sur eau filtrée] et les données de La Selle sont une moyenne des trois stations de l'AEAP. Le nombre de mesures pour La Selle et La Marque sont notées entre parenthèses.....	15
Tableau 4. Performances minimales simplifiées de traitements pour une STEU recevant une charge brute de DBO ₅ supérieure à 6 000 kg j ⁻¹ (cas de la STEU de Villeneuve d'Ascq) et rejetant en zone sensible à l'eutrophisation. Les concentrations maximales et le rendement minimal à respecter sont présentés en moyenne journalière.....	20
Tableau 5. Classification de l'état trophique d'un système aquatique [d'après Dodds (2002) et Nürnberg (1996)].....	24
Tableau 6. NQE-MA des polluants spécifiques non-synthétiques et synthétiques de l'état écologique (Arrêté du 27/07/2015) dans les eaux douces de surface du bassin Artois Picardie. Ces normes sont applicables depuis le 22 décembre 2015.....	31
Tableau 7. Chiffres clés concernant le fonctionnement de la station d'épuration à Villeneuve d'Ascq. Moyennes annuelles des concentrations en sortie ([X] _s) et des rendements d'épuration des paramètres mesurés par les gestionnaires de la STEU, en 2013, 2014 et 2015.....	46
Tableau 8. Caractéristiques des sondes de terrain.....	53
Tableau 9. Contrôle qualité de la minéralisation des sédiments de surface du lac du Héron en Al, Cu, Pb et Zn, par l'utilisation de sédiments pollués de référence PACS3 et MESS3.....	57
Table 10. Pearson correlations established on the historical data from 2007 to 2012. Values in bold are above the R _{critical} (0.29).....	72
Table 11. Data collected at low-frequency (monthly measurements) from February 2014 to February 2015.....	75

Table 12. Pearson correlations established on the monthly monitoring data from February 2014 to February 2015, except the August sampling impacted by a heavy rain event and January sampling because of extreme nitrate values. Values in bold are above the $R_{critical}$ (0.58).....	76
Table 13. Historical data from 2007 to 2012 collected by the FWA Artois-Picardie at Forest sur Marque monitoring station.....	81
Tableau 14. Concentrations moyennes sur l'année de suivi 2014 dans La Marque, en amont des deux ouvrages de traitement des eaux (LM1). Les NQE-MA sont représentées ainsi que les concentrations moyennes retrouvées dans une autre rivière, considérée par l'Agence de l'Eau comme peu contaminée en ETM.....	90
Tableau 15. Concentrations moyennes en CAF et CBZ sur l'année de suivi 2014-2015 dans La Marque, en amont de notre site d'étude (LM1), dans des rivières, des eaux usées brutes et traitées ainsi que dans les effluents de la STEU de Villeneuve d'Ascq.....	96
Table 16. Dissolved concentrations at the entrance and the outlet of the Heron Lake during the monthly monitoring from February 2014 to February 2015. Average values performed on 13 samples except for caffeine and carbamazepine (respectively 11 and 12 samples) due to technical issues. Comparison with another stormwater pond ⁽¹⁾ (Tixier et al., 2012), storm sewers ⁽²⁾ (Zgheib et al., 2012), CSOs ⁽³⁾ (Gaspéri et al., 2012) and wet weather flow ⁽⁴⁾ (Gromaire et al., 2002)....	115
Table 17. Annual discharge and average contribution of the Heron Lake (HL) to the Marque River (MR). Total volume discharged from the lake to the river in 2014 was $2.9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$	116
Table 18. Concentration of phosphorous, trace metals (Cu, Zn and Pb), PAH and PCB in the sediments of the Heron Lake [content in the entrance channel (station N°1) and average concentrations within the lake (stations 2-12)]. Comparison with other stormwater ponds, stormwater sewers deposition, and sediment effect concentrations.....	117
Tableau 19. Caractéristiques d'une succession phytoplanctonique classique retrouvée en moyenne dans des lacs européens naturels. Elle est établie à partir de l'abondance des espèces (d'après Reynolds et al., 2002 ; Reynolds, 1997 ; Sommer, 1986). Les abondances totales sont données de façon temporelle et non en intervalles quantitatifs.....	139
Tableau 20. Caractéristiques des analyses phytoplanctoniques, réalisées en mars 2015 sur le lac du Héron.....	140
Tableau 21. Moyenne mensuelle des volumes sur l'année 2014, en amont de la zone d'étude et déversés respectivement par la STEU et par le lac du Héron.....	144
Tableau 22. Comparaison des concentrations moyennes mesurées dans La Marque, en amont et en aval du rejet du lac du Héron.....	165
Tableau 23. Effet du déversement du lac du Héron sur les concentrations des paramètres généraux et des nutriments, à la station aval du suivi haute-fréquence. « + » indique une augmentation des teneurs alors que « - » désigne une perte.....	168

Introduction générale

Les écosystèmes aquatiques terrestres sont des milieux épars et vulnérables, en particulier en milieu urbain et péri-urbain. Ces environnements très riches et indispensables à la vie sont souvent soumis à de nombreuses pressions anthropiques.

Historiquement, les premières pressions vers ces milieux aquatiques étaient principalement industrielles. Les grands cours d'eau ont servi par exemple de voies d'eau pour le transport de marchandises avec l'implantation d'usines sur les berges, de source d'énergie pour la production hydroélectrique ou de source de refroidissement pour les centrales nucléaires.

Une autre pression vis-à-vis des cours d'eau est celle des activités agricoles avec l'utilisation de pesticides et d'engrais afin d'améliorer les rendements et de pallier l'appauvrissement des sols. Le lessivage de ces sols lors d'événements pluvieux ou l'infiltration dans les nappes, sont des voies d'entrée de ces polluants vers les milieux récepteurs.

Par ailleurs, quelle que soit leur taille, les cours d'eau ont servi d'exutoires à toute sorte de rejets d'eau qui, dans le passé, n'étaient soumis à aucun traitement : industriel, domestique et pluvial. Ainsi certains cours d'eau étaient considérés il y a encore peu de temps, même en France, d'égouts à ciel ouvert, avec le déversement d'eaux usées directement dans les cours d'eau. Cette pression liée à l'assainissement est représentée à titre anecdotique mais très illustratif par le cas de l'Espierre Rivière (59). Les sources de ce cours d'eau sont totalement mélangées au réseau d'eau usée qui arrivent à la station d'épuration de Wattrelos. Il est à noter que l'essentiel du débit de l'Espierre Rivière est constitué du rejet de la station d'épuration de Wattrelos.

Sachant que la population mondiale augmente considérablement chaque année avec par exemple, 6,1 milliards de personnes en 2000 et 7,4 milliards en 2016, il est nécessaire et urgent de développer les réseaux d'assainissement et de réhabiliter ceux qui sont vieillissants. Par ailleurs, les eaux pluviales ont longtemps été considérées comme non polluantes et leur déversement dans les milieux aquatiques était réalisé sans traitement préalable. De nombreuses études ont depuis quelques années mis en évidence que ces eaux nécessitaient un traitement avant leur rejet car elles s'enrichissaient en substances (métaux, hydrocarbures...) lors de leur ruissellement sur

diverses surfaces urbaines, agricoles et industrielles. Les communautés urbaines ont alors entrepris la création et l'amélioration de bassins de rétention d'eaux pluviales où les processus de décantation et de traitement biologique naturels sont favorisés.

Dans le bassin Artois-Picardie, en raison notamment de reliefs très limités, les cours d'eau sont de petites tailles et relativement lenticules. Ils sont donc soumis plus qu'ailleurs à une accumulation potentielle des contaminants s'y déversant. La Région Hauts-de-France est connue pour avoir notamment construit dans le passé, son modèle économique autour du charbon, de l'acier et du textile, 3 secteurs industriels extrêmement polluants et pour lesquels les usines étaient situées proches des voies d'eau. Les cours d'eau de ce bassin et en particulier leurs sédiments ont été très fortement impactés au cours de ces deux derniers siècles.

Cette situation dramatique de l'état des cours d'eau a commencé à être prise en considération en France par les politiques en 1964, où a été proposée la première loi sur l'eau qui organise la gestion de l'eau selon des bassins hydrographiques et qui instaure le principe du « pollueur-payeur ». Dans les années 2000, l'Europe a édicté une directive cadre sur l'eau qui sert maintenant de base de travail pour tous les états membres avec de nombreuses directives filles et des circulaires, régulièrement mises à jour selon les avancées scientifiques et les retours d'expériences. Si ces textes de loi permettent d'établir une grille de lecture sur l'état des cours d'eau et exigent une reconquête progressive du bon état (moyennant des dérogations dans certains cas), il reste cependant nécessaire à l'échelle locale, de bien comprendre le fonctionnement d'un cours d'eau et des contaminants qui y sont présents dans le but de prendre des décisions de restauration pertinentes. C'est tout l'enjeu de cette thèse qui a pour but de mettre en place une méthodologie d'étude intégrant un suivi temporel multi-échelle avec plusieurs traceurs des pressions anthropiques locales, et ce sur un tronçon de cours d'eau encore soumis à des rejets ponctuels et diffus.

La Marque Rivière à hauteur de Villeneuve d'Ascq été choisie pour deux raisons majeures. La première est qu'elle est représentative des petits cours d'eau du bassin Artois-Picardie avec cependant un état relativement dégradé et donc un intérêt d'étude pour les gestionnaires qui devront prendre des mesures de restauration. La seconde est que le tronçon étudié a un enjeu citoyen évident qui a permis au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) d'obtenir un projet « Chercheurs-Citoyens » financée par la Région Hauts-de-France (2013-

2016). Ce tronçon de rivière est en effet situé au sein d'un corridor écologique, jouxtant le parc du lac du Héron qui est devenu un espace vert très apprécié des citoyens et où de nombreuses activités sont pratiquées (promenade, course à pied, pêche, ornithologie...). Dans cette zone, la rivière reçoit les eaux urbaines traitées de la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq, ainsi que les eaux pluviales du lac du Héron qui a été construit pour être un bassin d'orage. L'étude de ce dernier a également été intégrée dans ce projet en raison du développement massif et récent d'un macrophyte invasif, l'élodée de Nuttall, qui suscite de nombreuses interrogations de la Métropole Européenne de Lille et des utilisateurs du parc. C'est dans ce contexte qu'est donc né le projet OPUR ; « Ouvrages d'assainissement des eaux et qualité du milieu naturel récepteur en zone Urbaine », qui a permis de réaliser cette thèse, cofinancée par la Région et l'Université Lille 1.

Ce projet comprenant 10 partenaires a permis d'ancrer la thèse au sein d'un partenariat scientifique, politique et citoyen avec une multitude de campagnes de mesures, de nombreux échanges, des manifestations grand public, des articles scientifiques et de vulgarisation, et des confrontations de point de vue entre scientifiques et décideurs... Ainsi, le manuscrit n'a pas pour but de regrouper toutes les données acquises au cours de ce projet dont certaines restent encore à exploiter. Il se veut néanmoins être représentatif d'une synthèse scientifique sur le fonctionnement de La Marque, qui reçoit les eaux de deux ouvrages de traitements d'eau. Il est composé de 5 chapitres dont les contenus sont les suivants.

Le **premier chapitre** décrit le fonctionnement général d'un cours d'eau naturel ainsi que les cycles et devenir de plusieurs éléments et processus biogéochimiques principaux qui s'y déroulent. Les pressions anthropiques exercées sur ces milieux vulnérables et leurs impacts sont également abordés. Enfin, le cadre réglementaire européen visant à établir une méthodologie pour définir l'état de ces masses d'eaux, est présenté de façon synthétique.

Le **deuxième chapitre** donne un aperçu de l'état des cours d'eau dans le bassin Artois Picardie et présente dans une seconde partie le site d'étude composé de trois systèmes : La Marque Rivière, le lac du Héron et la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq. Enfin, la stratégie d'échantillonnage adoptée ainsi que les prélèvements et analyses des échantillons sont détaillés.

Le **troisième chapitre** porte sur les résultats obtenus dans La Marque, sur la partie amont de notre zone d'étude, afin d'améliorer la compréhension du fonctionnement de cette rivière. Pour

ce faire, un suivi temporel multi-échelle a été réalisé sur plusieurs paramètres physicochimiques et nutriments pour comprendre l'évolution de l'état du cours d'eau. Dans une seconde partie, le comportement de plusieurs micropolluants utilisés comme traceurs de pressions anthropiques est également détaillé au travers d'un suivi mensuel sur l'année 2014.

Le contenu du **quatrième chapitre** est à mettre en parallèle avec le précédant car il s'intéresse dans une première partie au fonctionnement du lac du Héron, au travers de l'évolution des paramètres physicochimiques, des sels nutritifs et de certains micropolluants métalliques et organiques sur l'année 2014. Ces données servent également à mesurer sa capacité épuratoire, afin d'estimer son impact potentiel sur la qualité de la rivière. Ce bassin de rétention d'eaux pluviales étant défini comme hypereutrophe, la dynamique du phytoplancton et sa compétition avec le développement de macrophytes ont également été décrits dans une seconde partie, grâce à l'utilisation de la mesure haute fréquence réalisée à l'aide d'une bouée instrumentée appartenant l'Agence de l'Eau.

Enfin, l'objectif principal du **cinquième** et dernier **chapitre** est d'estimer la contribution et l'impact du rejet de la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq et du lac du Héron sur La Marque Rivière à Villeneuve d'Ascq. Cette évaluation est faite non seulement par l'utilisation des données obtenues en basse fréquence mais également en haute-fréquence. Nous verrons également que l'apport du suivi à haute résolution temporelle apporte des informations quant à l'impact du rejet du lac du Héron sur la rivière, qui n'était pas visible lors du suivi mensuel. Ce chapitre vise enfin à comparer la qualité de l'eau de La Marque en 2014, en amont et en aval des deux ouvrages de traitement de l'eau.

Chapitre I – Pressions et impacts sur les rivières en milieu (péri-) urbain

I.1. Cycles et processus biogéochimiques en rivière

Un écosystème aquatique est l'ensemble des êtres vivants (biocénose) qui interagissent entre eux et avec leur environnement (biotope) (CNRS). Ce biotope est composé de différents compartiments comme l'eau, le sédiment, le sol, l'atmosphère, en interaction les uns avec les autres. Il est le siège de nombreuses réactions chimiques, physiques, biologiques et géologiques (Sigg et al., 2014) qui contrôlent la composition des rivières, des lacs et plus largement des océans. Pour ce qui suit, nous nous intéresserons uniquement aux masses d'eaux continentales de surface.

En plus des paramètres physiques (taille, écoulement...), un écosystème aquatique est défini par des paramètres physico-chimiques ou également appelés, paramètres généraux. Ces variables donnent des informations globales, nécessaires pour caractériser la nature de la masse d'eau étudiée : oxygène, température, conductivité, matières en suspension (MES), pH, potentiel d'oxydoréduction (Eh)... Les variations de ces paramètres peuvent être liées à des processus biologiques (*e.g.* photosynthèse) et/ou des apports anthropiques. L'évolution de ces paramètres au cours du temps peut être par exemple, saisonnière, hebdomadaire ou journalière. De nombreux auteurs (*e.g.* Lundquist et Cayan, 2002 ; Manny et Wetzel, 1973 ; Wright et Mills, 1967 ; Odum, 1956) se sont intéressés à la dynamique journalière de ces paramètres qui peut être aussi importante en amplitude que des variations saisonnières ou annuelles (Nimick et al., 2011). En effet, les cycles biogéochimiques nycthémeraux dans les cours d'eau sont beaucoup étudiés depuis les années 1990 grâce aux innovations technologiques concernant l'échantillonnage (Nimick et al., 2011). Les premiers cycles mis en évidence sont ceux dus à des processus simples comme la photosynthèse et la respiration, qui contrôlent les variations d'oxygène et de pH. Les principaux cycles biogéochimiques à l'échelle de la journée sont schématisés Figure 1 (Nimick et

al., 2011). Ils dépendent de facteurs physiques mais également de processus biologique et chimique, parfois antagonistes, qui seront détaillés dans les parties suivantes.

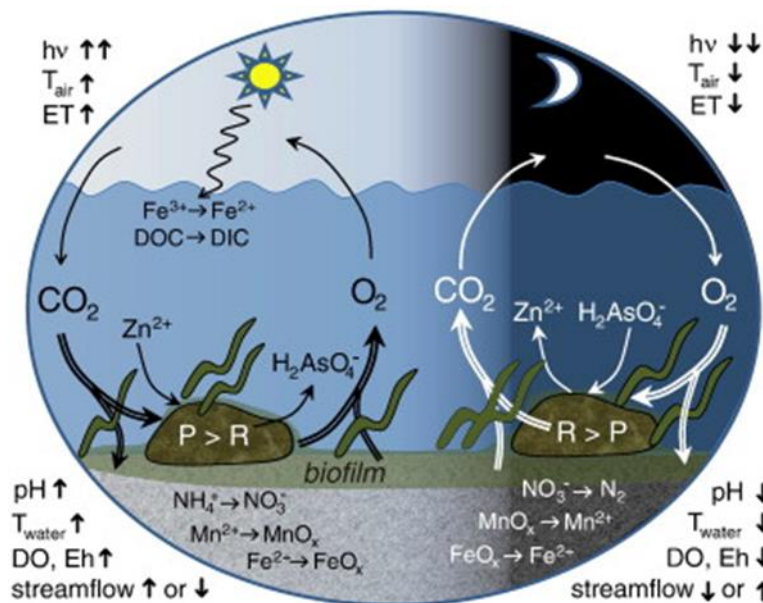


Figure 1. Cycles biogéochimiques simplifiés en milieu aquatique du carbone, de l'azote, du fer, du manganèse ainsi que d'un métal divalent (ici Zn) et d'un oxo-anion (ici As). Les notations R et P indiquent respectivement les processus de respiration et de photosynthèse (Nimick et al., 2011).

I.1.a. Paramètres physico-chimiques et généraux

Le débit d'une rivière peut connaître des variations au cours de l'année, avec des périodes de hautes-eaux et de basses-eaux, dues à des épisodes pluvieux, généralement plus importants en période hivernale. Des échanges avec la nappe peuvent également se produire. Généralement, la nappe alimente la rivière en période d'étiage, et le cours d'eau alimente la nappe en période de crue. Pour les rivières qui ne sont pas impactées par la fonte des neiges ce qui est le cas pour notre étude, le débit fluvial peut présenter une augmentation graduelle durant la nuit avec un maximum atteint le matin, et une diminution au cours de la journée (Lundquist et Cayan, 2002). Ces variations sont particulièrement visibles en période d'étiage en été (Nimick et al., 2011) et sont attribuées à l'évapotranspiration des plantes ripariennes (Nimick et al., 2011). Ces cycles dépendent également des variations de température entre le jour et la nuit (Lundquist et Cayan, 2002 ; Seyhan et al., 1983 ; Erup, 1982 ; Wicht, 1941 ; Troxell, 1936) qui vont influencer sur la

viscosité par exemple. En effet, l'augmentation de la température va diminuer la viscosité de l'eau et donc favoriser son infiltration à travers la couche hyporhéique (Gammons et al., 2015 ; Gribovski et al., 2010 ; Constantz et al., 1994).

Les variations journalières de la température de l'eau sont principalement dues à la luminosité (Poole and Berman, 2001) et les amplitudes sont d'autant plus grandes en été lors de faibles débits, dans des cours d'eaux peu profonds et peu ombragés (Webb et al., 2008 ; Nimick et al., 2005). Les variations de température vont engendrer des changements vis-à-vis des réactions de solubilité et de sorption, des cinétiques de métabolismes, de la toxicité des contaminants et de la productivité du biote (Nimick et al., 2011).

La concentration en dioxygène dissous varie saisonnièrement avec des teneurs plus importantes au printemps dues à la photosynthèse qui est plus active lors des blooms phytoplanctoniques. La production primaire est assurée par les algues (macro et microscopiques) et les macrophytes, ces derniers pouvant avoir un rendement photosynthétique plus efficace (Wetzel, 2001). Lors de la période estivale, la minéralisation de cette masse végétale conduit à de forte diminution de l'oxygénation des eaux (Elbaz-Poulichet et al., 2006). A l'échelle de la journée, les processus de photosynthèse/respiration ont des conséquences importantes sur la dynamique de l'oxygène dissous et du pH (Gammons et al., 2015). En présence de lumière, la photosynthèse produit du dioxygène et consomme du dioxyde de carbone (CO_2), ce qui entraîne une augmentation de la valeur du pH. En conséquence, la photosynthèse s'accompagne d'une nette augmentation d'oxygène dissous dans l'eau avec possibilité de sursaturation (Odum, 1956). L'intensité de la photosynthèse dépend de la luminosité, ce qui a pour conséquence que cette réaction est d'autant plus visible que l'ensoleillement est fort et que les débits sont faibles (Neal et al., 2002). Il est à noter que l'amplitude des variations journalières du dioxygène est également plus importante en été car d'une part, l'activité photosynthétique est favorisée par rapport à la période de dormance hivernale (Neal et al., 2002) et d'autre part, la minéralisation de la matière organique (MO) est plus intense la nuit. Le lien avec les algues a été démontré par des corrélations significatives entre Chl *a* et dioxygène dissous ($R = -0.503$ et $\alpha = 0.01$) par Bengeni et al. (1992). D'autres auteurs établissent également un contrôle du dioxygène par l'activité d'algues benthiques, et ce dans des environnements sous pressions anthropiques (Wilcock et al., 1995 ; Quinn et McFarlane, 1989). De faibles concentrations en dioxygène dissous dans les rivières peuvent être dues à la

décomposition des plantes ripariennes, des macrophytes et des algues (Wilcock et al., 1995), mais également à l'apport de matière organique biodégradable exogène terrestre, souterraine (Villeneuve et al., 2006) ou provenant de débordement d'égouts (Seidl et al., 1998). La respiration se produit de jour comme de nuit et concerne tous les organismes vivants. Elle consomme du dioxygène et produit du dioxyde de carbone, ce qui contribue à acidifier le milieu aquatique. Gammons et al. (2015) ont montré que ce processus est d'autant plus intense que les températures sont élevées. Les amplitudes journalières de pH généralement rencontrées sont inférieures à 1 u.pH et dépendent du pouvoir tampon de l'eau (Gammons et al., 2015). Il est à noter que des augmentations de turbidité (lors de fortes pluies par exemple) réduisent la clarté de l'eau et engendrent donc une diminution de l'activité photosynthétique (Barillier et al., 1993).

Enfin, les teneurs en oxygène des eaux de rivière sont également influencées par des facteurs physiques tels que les échanges avec l'atmosphère (favorisés par des écoulements à caractère turbulent) et la température (dont les faibles valeurs augmentent la solubilité des gaz) (Villeneuve et al., 2006). Cependant ces apports via l'atmosphère peuvent être masqués dans des cours d'eau où les nutriments sont présents en excès (Neal et al., 2002). Ainsi, de manière générale, l'activité photosynthétique (luminosité, nutriments) et la respiration sont les principaux facteurs contrôlant la dynamique du dioxygène en été, tandis qu'en hiver, paramètres physiques deviennent majoritaires (débit, turbulence et température) (Villeneuve et al., 2006).

Les variations nycthémérales de turbidité peuvent quant à elles être expliquées par la dynamique de la viscosité décrite précédemment (Gammons et al., 2015), qui conduit à observer plus de matières en suspension la nuit. Ces variations peuvent également être engendrées par l'activité des organismes fouisseurs, souvent plus actifs la nuit (Gammons et al., 2015 ; Loperfido, 2009 ; Brick et Moore, 1996). Plus ponctuellement, des pics de turbidité sont enregistrés consécutivement à des événements pluvieux qui provoquent des apports en particules terrigènes et la remise en suspension du sédiment (Villeneuve et al., 2006).

I.1.b. Nutriments

L'activité biologique au sens large dans un cours d'eau, c'est-à-dire celle qui regroupe la production primaire, la production secondaire et la minéralisation du carbone organique, contrôle en grande partie les cycles du carbone, de l'azote et du phosphore. La compétition entre photosynthèse et respiration a un rôle clé sur la qualité des masses d'eau. Par exemple, en présence d'un excès de nutriments et/ou de carbone organique biodégradable (apports urbains, agricoles ou industriels), des déséquilibres apparaissent conduisant dans la plupart des cas à des épisodes d'eutrophisation. Dans ce paragraphe, nous allons principalement aborder les cycles globaux de l'azote et du phosphore, qui sont deux éléments qui déclassent régulièrement les cours d'eau du bassin Artois-Picardie.

De façon simplifiée, les nutriments sont consommés et assimilés par les producteurs primaires sous forme inorganique. Ils sont ensuite régénérés lors de la dégradation de la biomasse par des bactéries hétérotrophes. Les formes inorganiques solubles de l'azote en milieu aquatique sont principalement l'ammonium (NH_4^+) et les nitrates (NO_3^-), alors que les nitrites (NO_2^-) se trouvent généralement à l'état de traces (Lanoux, 2013). Contrairement au phosphore, l'azote possède une forme gazeuse stable (N_2), qui permet à cet élément d'être éliminé des milieux aquatiques sous certaines conditions ou d'y entrer par voie atmosphérique lors de son absorption par certains organismes telles que les cyanobactéries (Cébron, 2003 ; Paerl, 1990).

Le cycle simplifié de l'azote dans les milieux aquatique est présenté Figure 2. L'azote organique (N_{org}) est principalement issu des organismes vivants et morts, ainsi que des apports anthropiques (principalement agricoles et urbains). La minéralisation (oxique) ou la fermentation (anoxique) de cette matière organique par des micro-organismes hétérotrophes dans le système aquatique ou dans le sédiment, va produire de l'ammonium par le processus d'ammonification (Cébron, 2003). La cinétique de l'ammonification dépend de la qualité de la matière organique (labile ou réfractaire ; Enríquez et al., 1993). En condition oxique, les bactéries autotrophes réalisent la nitrification en deux étapes avec pour réactif initial l'ammonium (ou selon le pH, l'ammoniaque) et pour produit final les nitrates. La première étape est réalisée par le genre *Nitrosomonas* qui utilise l'ammonium pour former des nitrites (nitritation). Dans un second temps, les bactéries du genre *Nitrobacter* consomment les nitrites et produisent des nitrates (nitratisation) (Cébron, 2003 ; Dodds, 2002). Les ions nitrates peuvent d'une part, par dénitrification (processus anaérobie

facultatif) donner comme produit final du diazote atmosphérique (Oraison et al., 2011 ; Cébron, 2003 ; Bonin et al., 1998). Il existe également une voie biologique de production de diazote en condition suboxique (Anammox) faisant intervenir directement l'ammonium et les nitrites (Schubert et al., 2006 ; Thamdrup et Dalsgaard, 2002). D'autre part, Cébron (2003) détaille deux types de réductions des nitrates :

- la première appelée assimilatrice, est réalisée en milieu oxique et forme de l'ammoniaque qui sera convertit par la suite en N_{org} ;
- la seconde dite dissimilatrice est réalisée en milieu anoxique lorsqu'il y a une forte charge de MO. Les NO_3^- sont alors convertit directement en NH_4^+ .

Les ions nitrates et ammonium peuvent être assimilés par les organismes. Cependant, une assimilation préférentielle de l'ammonium par les algues a été relevée par Aminot et Kérouel (2004) en raison de son plus faible degré d'oxydation et donc d'une moindre énergie à dépenser.

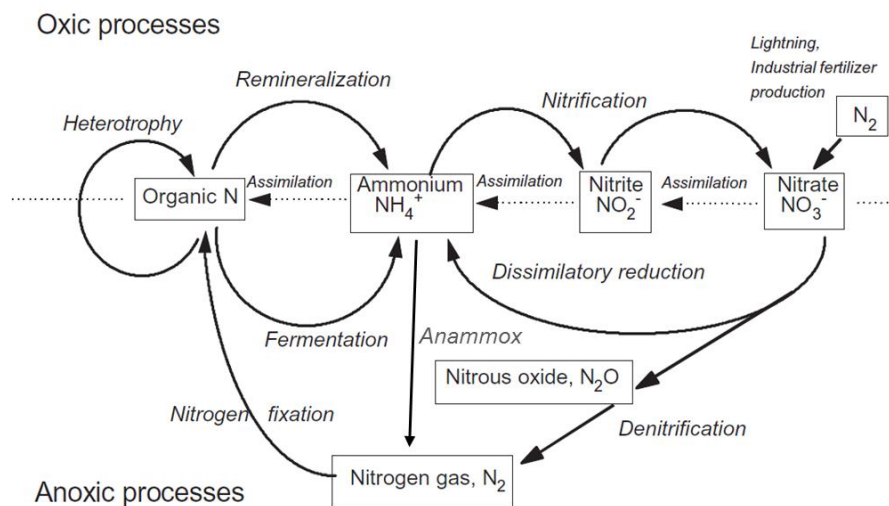


Figure 2. Schéma conceptuel du cycle global de l'azote (modifié d'après Dodds, 2002).

Le phosphore est un élément essentiel à la vie, il entre par exemple dans la composition des membranes cellulaires, de l'acide désoxyribonucléique (ADN) ou encore de l'adénosine triphosphate (ATP). Son cycle général est présenté Figure 3 et regroupe les principales relations entre les formes organiques et inorganiques. Contrairement à l'azote, les principales caractéristiques du phosphore sont une forte affinité avec la phase particulaire et une absence de stock atmosphérique (Dorioz et Arousseau, 2007). Cela signifie qu'une fois présent dans le système aquatique, il s'y accumule aisément et peut donc d'un point de vue réglementaire

déclasser les masses d'eau (ce qui se rencontre souvent dans le bassin Artois-Picardie). Il participe également aux phénomènes d'eutrophisation même si sa concentration dissoute est généralement inférieure au mg L^{-1} .

Le phosphore minéral dissous est préférentiellement retrouvé sous forme d'orthophosphates (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) mais par simplification et bien que PO_4^{3-} ne soit pas majoritaire, cette espèce sera assimilée dans ce manuscrit, à la quantité d'ortho-phosphates ou de phosphates dissous. Ces ions sont assimilés par les organismes lors de la production primaire et c'est généralement le phosphore qui est le facteur limitant (*i.e.* rapport de Redfield N/P souvent supérieur à 16) de la production primaire des algues et des macrophytes en eau douce (Gerdeaux, 2007). Cependant dans des milieux hypereutrophes, les sels nutritifs ne sont plus considérés comme facteurs limitants car ils sont présents en excès et le rapport de Redfield connu essentiellement en milieu marin, perd de sa pertinence.

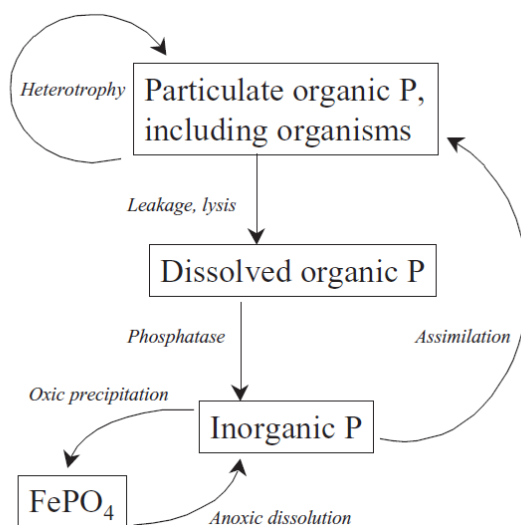


Figure 3. Cycle global du phosphore (Dodds, 2002).

Les orthophosphates sont globalement peu solubles, principalement en raison de leur forte affinité avec les hydroxydes de fer sur lesquels ils s'adsorbent et de la formation de précipités avec les carbonates et le calcium (famille des apatites). Une fraction importante du phosphore inorganique se retrouve associée aux MES et s'accumule dans les sédiments. Ce stockage est favorisé par des conditions oxydantes à l'interface eau-sédiment et d'un régime hydrologique faible (Oraison et al., 2011). Dans les sédiments anoxiques, la réduction des oxy-hydroxydes de fer conduit à un relargage de PO_4^{3-} qui peut enrichir la colonne d'eau (Aminot et Kérouel, 2004).

Les flux d'orthophosphates à l'interface eau-sédiment dépendent donc : (i) de la durée des conditions anoxiques ; (ii) des propriétés biogéochimiques de cette interface ; et (iii) de la turbulence. Ainsi, si une réduction des apports en phosphore est nécessaire, elle n'est pas forcément suffisante car le sédiment peut se comporter comme une source secondaire importante de phosphore biodisponible (Dorizio et Aurousseau, 2007).

Le phosphore organique (P_{org}) peut être excrété par le phytoplancton ou peut résulter de la dégradation des organismes morts. Le P_{org} est minéralisé en phosphore inorganique (*i.e.* phosphates ; Figure 3) par des micro-organismes.

A l'échelle saisonnière, les teneurs en sels nutritifs sont moins importantes au printemps dues à leurs consommations par la biomasse végétale (puis indirectement animale), et un plus faible taux de minéralisation. Les processus de photosynthèse/respiration ont également un impact important sur le cycle de l'azote et du phosphore à l'échelle journalière. En effet en journée, la production primaire assimile l'azote et le phosphore inorganiques (Scholefield et al., 2005) alors que pendant la nuit, on assiste plutôt à une prédominance de la minéralisation de la MO et donc à un relargage de ces espèces. Ces cycles ont été décrits pour les nitrates, dans de nombreuses études (*e.g.* Roberts et Mulholland, 2007 ; Scholefield et al., 2005 ; Burns, 1998 ; Mulholland, 1992) en période sèche et à débit constant, avec des teneurs généralement plus fortes en début de matinée et plus faibles en fin d'après-midi. Cependant ces cycles journaliers ne sont pas universels. Par exemple Roberts et Mulholland (2007) soulignent le nombre croissant de preuves qui attestent de l'importance de processus ayant lieu en amont du cours d'eau, comme la transformation et la rétention de la MO ainsi que des nutriments, qui ont un impact sur la distribution en aval de ces espèces et perturbent alors les cycles journaliers décrits ci-avant.

1.1.c. Eléments majeurs et traces

Les processus d'altération comme la dissolution des roches contrôlent en premier lieu, les concentrations dissoutes en éléments majeurs (Ca, Mg, Na, K, Cl, S, ...) et traces (As, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn, ...). Par définition, les éléments majeurs représentent plus de 0,1% de la composition de la croûte terrestre (Baize, 1997). Par exemple, les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} proviennent principalement des carbonates et les ions Na^+ et K^+ sont plutôt issus des feldspaths et micas. La dissolution des roches suit un ensemble complexe de transformations physique, chimique et

biologique plus ou moins lentes. Elle est notamment contrôlée par des réactions d'oxydo-réduction (*e.g.* l'oxydation du soufre pyritique en sulfate) et acido-basiques (*e.g.* dissolution de la calcite en milieu acide). La composition chimique des rivières dépend donc des types de roches et de sédiments fluviaux ainsi que des apports spécifiques à la rivière. Le Tableau 1 permet de comparer la composition d'une eau de rivière moyenne mondiale, d'une eau de rivière moyenne se déversant en Atlantique, d'un grand fleuve français (La Seine), de deux rivières du Nord de la France (La Selle et La Deûle) et de notre site d'étude (La Marque). On remarque que les concentrations en sels minéraux les plus élevées sont celles relatives aux rivières du Nord de la France. Cela est dû à un contexte régional (notamment une alimentation de nombreux cours d'eau par la nappe de la craie), avec le lessivage de roches calcaires qui conduit les eaux à avoir une dureté élevée ($> 200 \text{ mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; AEAP, 2010).

Les éléments traces métalliques (ETM) sont présents naturellement dans les roches en quantité inférieure au g kg^{-1} (Baize, 1997). Chaque roche possède son propre contenu métallifère, conférant à chaque région un fond géochimique qui lui est propre. Ce dernier peut être estimé dans les sols ou les sédiments grâce à des carottages profonds, afin de remonter aux concentrations naturellement présentes avant les apports anthropiques. Cependant, cette notion de bruit de fond géochimique est à prendre avec précaution. Selon Martin et Meybeck (1979) et Audry (2003), les ETM présents naturellement dans les sédiments et les cours d'eau sont majoritairement issus de l'érosion des roches sédimentaires (80%) et dans une moindre mesure des roches primaires (20%). Pour cette étude et compte tenu du re-profilage et de la contamination passée du cours d'eau, le bruit de fond géochimique local a été tiré du référentiel pédo-géochimique du Nord-Pas de Calais, réalisé par Sterckeman et al. (2006). La zone d'étude située sur des dépôts sablo-argileux et des calcaires crayeux (Sterckeman et al., 2002) peut être représentée par les horizons profonds des dépôts de type Loess de la région Hauts-de-France (Tableau 2 ; Sterckeman et al., 2006). Pour la fraction dissoute, il n'existe pas réellement de teneurs de référence pour les ETM, car ceux-ci sont généralement très réactifs et leurs concentrations peuvent donc varier fortement en fonction de leur environnement. Néanmoins, il est possible de proposer, par exemple, des valeurs moyennes de concentrations à l'échelle mondiale pour les comparer à notre site d'étude (Tableau 3).

Tableau 1. Composition chimique d'eaux de rivières et fleuves. (*) substrat rocheux définis dans les notices géologiques de Le Cateau (Delattre et al., 1967) pour La Selle et Lille-Halluin pour La Marque (Sangnier et al., 1968). Les données historiques de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (AEAP) en moyenne sur La Selle (2007-2012, Nombre de valeurs : 37) et à Forest-sur-Marque (2007-2012, Nombre de valeurs : 12) sont issues d'analyses sur eau non filtrée. Les données issues de la thèse sont faites sur eau filtrée à 0,45 µm. Abréviation : ND = Non Déterminé.

Paramètres	Moyenne mondiale (Stumm and Morgan, 1996)	Eau de rivière moyenne se déversant en Atlantique (Martin et Whitfield, 1983)	La Seine (Roy et al., 1999)	La Selle (données historiques AEAP)	La Deûle (Prygiel, 2013)	La Marque (données thèse / données historiques AEAP)
pH	6,5-8,5	ND	7,8-8,1	7,9	7,6-8,6	6,7-7,8 / ND
Ca ²⁺ (mg L ⁻¹)	16	10,5	96	133	110	134 / 149
Mg ²⁺ (mg L ⁻¹)	3,9	2,5	5,1	6,1	6,9	11 / 12
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	6,9	4,2	9,2	15	28	30 / 42
K ⁺ (mg L ⁻¹)	ND	1,4	ND	2,8	4,7	9,9 / 9,7
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	7,1	5,7	18	32	50	52 / ND
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	9,6	ND	29	38	53	96 / 112
Nature des terrains sédimentaires	ND	ND	calcaires, argiles, craies	craies, sables, argiles*	calcaires, craies	craies, argiles, sables, marnes*

Tableau 2. Concentrations moyennes dans les horizons profonds de sols de type Loess dans la région des Hauts-de-France (anciennement Nord-Pas de Calais) (Sterckeman et al., 2006).

Moyenne	Al g kg ⁻¹	Cu mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Cd mg kg ⁻¹	Cr mg kg ⁻¹	Ni mg kg ⁻¹	As mg kg ⁻¹
Horizons profonds	48	13	52	17	0,12	63	27	10

Tableau 3. Concentrations dissoutes en éléments traces métalliques d'une rivière moyenne mondiale, de la Seine, de la Deûle, de La Selle et de La Marque. Les données historiques de La Marque sont issues de la station de Wasquehal du réseau de surveillance de l'AEAP, localisée à l'aval de notre site d'étude [2007-2012, sur eau filtrée] et les données de La Selle sont une moyenne des trois stations de l'AEAP. Le nombre de mesures pour La Selle et La Marque sont notées entre parenthèses.

Concentration dissoute µg L ⁻¹	Eau de rivière moyenne (A)	La Seine		La Deûle (D)	La Selle (E)	La Marque (E)
		(B)	(C)			
As	ND	ND	0,75	ND	1,2 (13)	1,8 (14)
Cd	0,05	0,17	0,031	0,40	0,14 (25)	0,13 (46)
Cr	1,0	ND	ND	1,6	1,02 (13)	1,0 (18)
Cu	1,5	1,04	2,23	2,6	0,73 (13)	0,92 (13)
Ni	0,5	ND	ND	7,4	1,7 (25)	4,3 (27)
Pb	0,1	0,87	0,35	14	0,65 (25)	0,67 (35)
Zn	ND	5,6	ND	26	5,03 (13)	14 (14)

Références : (A) : Martin et Whitfield (1983) ; Martin et Meybeck (1979) ; (B) : Ouddane et al. (1992) ; moyennes sur les stations où la salinité relevée est comprise entre 0,31 et 0,86 et sur des prélèvements réalisés en 1987 ; (C) Elbaz-Poulichet et al. (2006) ; (D) Prygiel (2013) ; (E) données historiques AEAP.

Dans la colonne d'eau, les ETM peuvent se retrouver sous différentes phases (Buffle et Van Leeuwen, 1992) : dissoutes (< 0,02 µm), colloïdales (0,02 à 0,45 µm) et particulières (> 0,45 µm). Par convention et de façon arbitraire, la phase dissoute au sens large est définie comme celle étant inférieure à 0,45 µm. Depuis quelques années, une filtration à 0,2 µm est également réalisée afin de s'affranchir de la présence de bactéries (Blanc et al., 1999 ; Elbaz-Poulichet et al., 1999). Les ETM sont en constante interaction avec ces différentes phases qui vont conditionner leur mobilité, leur toxicité et leur entrée éventuelle dans la chaîne trophique. La spéciation des ETM est contrôlée par différents facteurs tels que le pH (Quantin, 2001), le potentiel rédox [Eh ; Ramade (1998)], la conductivité, la granulométrie des MES, l'activité biologique et les

interactions avec les sédiments de surface. En outre, la réactivité des ETM dépend de différentes réactions chimiques telles la sorption, la complexation et la précipitation/dissolution (Du Laing et al., 2009). Les principales phases porteuses des métaux sont les oxy-hydroxydes de fer et de manganèse, les carbonates, les phosphates, les aluminosilicates, la matière organique et les sulfures. Il existe différentes échelles d'affinité en fonction de ces phases porteuses comme celle des phases sulfurées, [*e.g.* $\text{Hg} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mn}$; (Di Toro et al., 1990)] ; celle de l'affinité pour la matière organique représentée par la série d'Irving-Williams (Mantoura et al., 1978). D'autre part, Zn, Pb, Cd et Cu peuvent être fortement liés aux carbonates (Quantin, 2001) et en général les ETM présentent une forte affinité pour les argiles (Farrah et al., 1980). Selon le coefficient de distribution K_d , on distingue les éléments faiblement liés aux matières en suspension (Na, As), de ceux qui y sont fortement fixés (Al, Pb, Fe). La spéciation et la réactivité des ETM influencent par conséquent leur mobilité.

Les espèces dissoutes sont celles qui sont les plus potentiellement biodisponibles pour les organismes (Garnier, 2004), c'est-à-dire « la fraction [...] qui est disponible pour être accumulée par les organismes » (Gourlay, 2004 ; Rand et al., 1995). En conséquence, il y a un intérêt à savoir quels éléments ont une utilité pour les organismes et quels sont ceux qui peuvent être toxiques. Les éléments traces métalliques ont été classifiés par Mason et Jenkins (1995) comme : (i) essentiels pour les organismes même à fortes concentrations (Na, K, Ca, Mg) ; (ii) indispensables à faibles doses (As, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Se, Si, Sn, V, Zn) ; et (iii) toxiques, même à faibles concentrations sans qu'on leur connaisse une quelconque utilité pour le métabolisme des organismes quelle que soit leur concentration (Hg, Ag, Cd, Pb). Malgré leurs effets néfastes sur les organismes, ils peuvent être absorbés et accumulés dans les organismes tout au long de la chaîne trophique (*e.g.* bioamplification du mercure).

Comme de nombreux métaux ont une affinité importante pour la phase particulaire, les sédiments constituent alors un compartiment dans lequel ils s'accumulent, en particulier si ceux-ci sont riches en matière organique (Paul et Meyer, 2001), en sulfures (Superville, 2014 ; Rickard et Morse, 2005) ou en oxydes (Sigg et al., 2014). Cependant selon les conditions environnementales, une partie peut-être relarguée vers la colonne d'eau lors de remise en suspension des sédiments de surface ou de diffusion moléculaire liée à des gradients de concentrations à l'interface eau-sédiment. En effet, dans les rivières où les sédiments sont

contaminés, les remises en suspension périodiques peuvent être accompagnées par une augmentation des concentrations dissoutes en ETM dans les cours d'eau (Superville, 2014). A noter enfin que les ETM sont davantage présents dans des sédiments fins car la surface spécifique des particules y ait plus grande (Paul et Meyer, 2001 ; Wilber et Hunter, 1979).

Les variations de valeurs du pH vont influencer des réactions secondaires comme les processus de sorption des cations métalliques (*e.g.* Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}) et des anions (*e.g.* HPO_4^{2-} , SO_4^{2-}) sur des phases minérales, organiques (Gammons et al., 2015), mais aussi sur des bactéries et des algues (Fein et al., 2001). Par exemple, la surface des oxy-hydroxydes de fer va être davantage protonée lorsque les valeurs de la température de l'eau et du pH sont faibles favorisant ainsi l'adsorption des espèces anioniques et la désorption des cations métalliques. De nombreuses réactions de dissolution/précipitation sont également dépendantes du pH. Pour les cations métalliques, la précipitation d'hydroxydes et de carbonates sera favorisée en journée avec l'augmentation des valeurs du pH (Superville, 2014 ; Cicerone et al., 1999). Pour des métaux sensibles aux conditions redox, les teneurs en oxygène et la luminosité sont deux paramètres clés de certaines transformations. Par exemple, la photo-réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} dépend de l'irradiance [*e.g.* McKnight et al. (1988)] (Eqn 1) alors que la dissolution réductive des oxy-hydroxydes de Fe et Mn pendant la nuit est due à un changement des conditions redox à travers le biofilm, appauvri en oxygène (*e.g.* Parker et al., 2007).



Des variations saisonnières des ETM ont été reportées dans la littérature. En effet des concentrations plus élevées en métaux traces (Zn, Fe, Mn, Cu, Cr, Sr, Cd, Ni, Pb) ont été relevées par Salem et al. (2014) en été par rapport à l'automne, dans les eaux de surface. Les auteurs ont attribué ces variations aux lessivages estivaux. Elbaz-Poulichet et al. (2006) ont également relevé des teneurs en métaux (Mn, Cu, Cd et Pb) plus importantes en été dans La Seine, en lien avec une diminution de l'oxygénation des eaux. Les auteurs ont attribué cette augmentation à un changement des conditions redox et donc à un relargage des ETM du sédiment vers la colonne d'eau. Selon la même étude, l'arsenic semble avoir un comportement proche des phosphates et son augmentation estivale est expliquée par la minéralisation de la matière organique. Au contraire, ce métalloïde est plutôt consommé au printemps lors de la croissance du phytoplancton. La variabilité saisonnière des ETM dans les eaux de surface est également expliquée par des

apports de la nappe souterraine vers le cours d'eau en période d'étiage (Sherrel et Ross, 1999). Cependant, ce cycle peut être perturbé par l'activité biologique lors de la période estivale (Sherrel et Ross, 1999).

Finalement, l'ensemble de ces processus peuvent se produire simultanément, provoquant des synergies ou des antagonismes. Il est donc difficile de déconvoluer le signal observé et d'identifier individuellement la part des processus mis en jeu (Gammons et al., 2015). Dans certaines masses d'eau, les facteurs physiques (*e.g.* débit, pluviométrie) et les apports anthropiques sont susceptibles de perturber significativement ces cycles journaliers en rendant le signal difficilement exploitable.

I.2. Pressions sur les cours d'eau en milieu urbanisé

Dans les zones urbaines ou semi-urbaines et avec l'augmentation de la population, les pressions anthropiques augmentent et de nombreuses substances comme les phosphates, les nitrates, l'ammonium, les micropolluants métalliques (Cd, Cu, Pb, Zn) et organiques [pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), résidus médicamenteux et vétérinaires] se retrouvent en quantités plus importantes dans les cours d'eau.

Plusieurs sources de polluants en milieu urbain existent et sont principalement les effluents des stations de traitement des eaux usées (STEU ; *e.g.* produits pharmaceutiques), les systèmes de traitement non collectifs (*e.g.* C, N, P, métaux, produits pharmaceutiques), le lessivage de sols agricoles (*e.g.* N, P, pesticides, Cu) et le ruissellement sur des surfaces urbanisées comme des routes (Cu, Zn, Pb) ainsi que les effluents industriels (*e.g.* métaux, solvants) (Sigg et al., 2014). Généralement, la concentration de ces substances augmente d'amont en aval dans un cours d'eau au fur et à mesure de l'urbanisation. L'augmentation des teneurs peut être progressive quand il s'agit de pollutions diffuses (multi-origines, transport sur de longues distances, apport par les nappes souterraines) ou plus brutale si la contamination est ponctuelle (rejet localisé, accidentel ou non).

I.2.a. Eaux usées urbaines

Le traitement des eaux usées avant rejet dans le milieu naturel est assuré par les systèmes de traitement d'assainissement non collectifs (fosses septiques) ou collectifs (STEU). Les systèmes non collectifs traitent uniquement les eaux domestiques individuelles avec ensuite rejet dans le cours d'eau ou dans le sol par infiltration. Les systèmes d'assainissement collectif traitent les effluents d'eaux usées urbaines d'une ou plusieurs communes mais aussi ceux provenant des industriels ou des hôpitaux. Généralement, les effluents arrivant en STEU sont un mélange d'eaux usées et d'eaux de pluie (réseau d'assainissement unitaire). Le problème est que lors de forts événements pluvieux, le réseau est surchargé et les STEU ne peuvent pas assurer une épuration efficace et rejettent donc par by-pass les eaux plus ou moins traitées directement dans les cours d'eau. Pour faire face à ce problème, les réseaux ont été en partie améliorés avec l'émergence de réseaux dits séparatifs. En effet, les effluents du réseau strictement « eau usée » sont amenés à la STEU alors que les eaux pluviales sont dirigées vers des bassins de rétention qui permettent éventuellement une épuration avant rejet dans le milieu naturel (cf. paragraphe *I.2.b.*). Néanmoins, très peu de réseaux d'assainissement sont totalement séparatifs. On parle plutôt de réseaux semi-séparatifs où l'existence d'une cloison au sein des anciens réseaux unitaires assurent la séparation des eaux usées et pluviales.

D'un point de vue de la réglementation, l'arrêté du 21 Juillet 2015 remplace celui du 22 Juin 2007 et encadre les systèmes d'assainissement collectif et non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à $1,2 \text{ kg j}^{-1}$ de DBO_5 (Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours). Cet arrêté est applicable depuis le 1^{er} Janvier 2016. Il y est stipulé que « les systèmes d'assainissement sont implantés, conçus, dimensionnés et exploités » afin de répondre aux objectifs suivants, hors situations exceptionnelles (*e.g.* crues) :

- les rejets des STEU ne doivent pas compromettre l'atteinte du bon état de la masse d'eau ;
- les rejets doivent se faire dans le lit mineur du cours d'eau ou par un système d'infiltration dans les sols après une étude préalable de risques;
- l'exploitant de la station doit procéder à un autocontrôle des paramètres suivants avant déversement : la DBO_5 , la DCO (Demande Chimique en Oxygène), les MES, l'azote global, le phosphore total, le pH, l'ammonium, la conductivité et la température.

Pour les paramètres énoncés précédemment, le gestionnaire du système d’assainissement se doit de réaliser des prélèvements avec une fréquence dépendante de la capacité de la station. Par exemple, pour une station de capacité de traitement recevant $9\,000\text{ kg j}^{-1}$ de DBO_5 (cas de la STEU de Villeneuve d’Ascq) et selon les paramètres, les fréquences annuelles de suivi vont de 52 (pour N et P) à 365 (pour le débit). Les valeurs des paramètres doivent respecter soit des valeurs seuils de concentration soit un rendement minimal d’épuration (Tableau 4). De plus, pour les STEU se rejetant dans des milieux sensibles à l’eutrophisation, les fréquences de prélèvement en sortie et les seuils à atteindre peuvent être plus contraignants. Dans tous les cas, le nombre d’échantillons dépassant les normes de concentrations ou étant inférieures au rendement fixé, ne doit pas dépasser un nombre de prélèvements prescrit par l’arrêté. Par exemple dans le cas de la STEU de Villeneuve d’Ascq, si le paramètre doit être mesuré 52 fois dans l’année, les prélèvements non conformes ne doivent pas excéder le nombre de 5 par an. Il existe aussi des valeurs dites rédhibitoires, au-delà desquelles aucun dépassement n’est admis sans justification particulière.

Tableau 4. Performances minimales simplifiées de traitements pour une STEU recevant une charge brute de DBO_5 supérieure à $6\,000\text{ kg j}^{-1}$ (cas de la STEU de Villeneuve d’Ascq) et rejetant en zone sensible à l'eutrophisation. Les concentrations maximales et le rendement minimal à respecter sont présentés en moyenne journalière.

Paramètre	Concentration maximale à respecter	Rendement minimal à atteindre
DBO_5	$25\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$	80 %
DCO	$125\text{ mgO}_2\text{ L}^{-1}$	75 %
MES	35 mg L^{-1}	90 %
Azote (N_{tot})	10 mgN L^{-1}	70 %
Phosphore (P_{tot})	1 mgP L^{-1}	80 %

Une surveillance complémentaire des eaux rejetées directement en Atlantique, en Manche, en mer du Nord (convention OSPAR du 22 septembre 1992), et en Méditerranée (convention de Barcelone du 10 juin 1995) est demandée pour la mesure des concentrations totales et des flux déversés en mercure, cadmium, cuivre, zinc, plomb, ions nitrates et en ortho-phosphates.

D’un point de vue général, les eaux usées sont caractérisées par une faible oxygénation, de fortes teneurs en métaux [Zn, Cu, Pb, Cd, Cr, Hg (Sigg et al., 2014)] et en molécules organiques comme

des résidus médicamenteux, des composés tensioactifs, des produits phytosanitaires. La diminution d'oxygénation est la conséquence d'une forte charge de MO et d'azote sous formes réduites (Gaspéri et al., 2010) tandis que la présence de métaux est due à leur utilisation comme additifs chimiques de produits du quotidien (Gaspéri et al., 2008). Le but de cette thèse n'étant pas de caractériser l'ensemble de ces substances mais plutôt de trouver des traceurs pertinents, nous avons choisi de considérer la caféine (CAF) et la carbamazépine (CBZ). Ces deux molécules sont de bons indicateurs d'apports d'eaux usées selon différents auteurs (Panasiuk et al., 2015; Daneshvar et al., 2012; Buerge et al., 2003). De plus la différence importante entre ces deux composés, est que la caféine est une substance traitée en STEU contrairement à la carbamazépine (Jekel et al., 2015 et références incluses). La présence de caféine dans un milieu avec des teneurs supérieures à 400 ng L^{-1} est en effet indicatrice de contamination récente d'eau usée non traitée selon Sauvé et al. (2012).

L'étude de Gaspéri et al. (2012) menée à Paris a permis de comparer les charges en contaminants entre les réseaux unitaires et séparatifs. Il a notamment été montré que les polluants hydrophobes tels que les HAP, ainsi que certains métaux comme Cu, Pb et Zn sont plus concentrés en sortie des réseaux unitaires que dans des eaux strictement usées ou pluviales. Ces différences ont été expliquées par le relargage de substances historiquement présentes dans les dépôts des réseaux unitaires et qui sont partiellement lessivées par temps de pluie. Au contraire, des polluants plus solubles comme les pesticides s'accumulent peu dans les dépôts. Leurs concentrations issues du réseau d'eau pluviale et celles issues du système unitaire sont alors proches par temps de pluie. Pour ces contaminants (*i.e.* pesticides) qui se retrouvent initialement dans les sols, il est alors normal de trouver des concentrations plus faibles dans les réseaux d'eau strictement usées.

1.2.b. Eaux pluviales et de ruissellement en milieu urbain

Les eaux pluviales regroupent les eaux météoritiques arrivant directement dans le cours d'eau, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces dernières ont de multiples sources et de voies d'entrée dans l'environnement. Certaines restent sur la parcelle et s'infiltrent ensuite dans les sols. D'autres sont collectées et rejoignent plus ou moins directement les systèmes aquatiques de surface, en transitant par des STEU, des bassins d'orage ou plus simplement des drains. Les eaux pluviales sont en général acides avec par exemple, des valeurs de pH comprises entre 4 et 7

(Ladislas, 2011). Cette acidification est due à la dissolution du CO₂ dans l'air et à la présence éventuelle d'acide sulfurique et nitrique ayant pour origine les activités anthropiques.

L'enrichissement des eaux de ruissellement par les contaminants est facilité par l'imperméabilisation des sols et dépend fortement des surfaces rencontrées (Bressy, 2011). A titre d'exemples, il a été montré que le lessivage des bâtiments, et en particulier des toits, était la source principale du zinc (Bressy, 2011) et que le ruissellement routier était une voie d'entrée préférentielle pour le cuivre, le plomb, le zinc et les HAPs (Chambers et al., 2016 ; Jensen et al., 2011 ; Davis et al., 2001).

De plus, les zones à occupation commerciales ou industrielles vont produire globalement plus de contaminants que les quartiers résidentiels ou les espaces verts (Bressy, 2011 ; Pitt et al., 2004).

L'enrichissement des eaux de pluie en contaminants n'est pas forcément négligeable par rapport aux autres apports (Zgheib et al., 2012) dans les systèmes aquatiques, en particulier en milieu urbain. Il est maintenant proposé et admis de traiter cette pollution qui est principalement d'origine particulaire (Rule et al., 2006 ; Davis et al., 2001 ; Gromaire-Mertz et al., 1999). De ce fait, les traitements sont basés sur des processus de décantation (Aires et al., 2003 ; Choe et al., 2002). Il existe alors des bassins en eau [bassin de rétention (Bressy, 2011)] et d'autres qui sont la plupart du temps à sec [bassin de stockage (Bressy, 2011)]. Le volume utile du bassin de rétention est défini selon le marnage contrairement au bassin sec pour qui son volume total est considéré. Selon les structures, différents mécanismes d'épuration naturelle interviennent (Ladislas, 2010) : (i) l'adsorption sur des particules ; (ii) la précipitation ; (iii) la sédimentation des particules grâce au ralentissement des débits ; et (iv) l'absorption par la biomasse végétale et animale.

1.2.c. Autres activités anthropiques

D'autres sources anthropiques peuvent également être à l'origine de la présence d'ETM et de micropolluants organiques dans les systèmes aquatiques comme :

- les retombées atmosphériques des particules, des fumées ou des gaz émis lors d'incinération de déchets (Zgheib, 2009), qui produisent par exemple du Pb, du Hg, et du benzo[a]pyrène (Sigg et al., 2014) ;

- les effluents de sites industriels (Zgheib, 2009 ; Audry, 2003), qui sont sources de Zn, Cd, Cr, Hg et phtalates (Sigg et al., 2014) ;
- les rejets accidentels industriels [*e.g.* Zn, Pb, Cu, As, dichlorométhane, benzène (Sigg et al., 2014)] ;
- le ruissellement sur des sites miniers et sidérurgiques (Audry, 2003 ; Drever, 1988).

I.3. Impact de charges polluantes sur la qualité des masses d'eau

I.3.a. L'eutrophisation

L'eutrophisation d'un milieu est due à l'enrichissement du milieu en éléments nutritifs qui conduit à un déséquilibre de cet écosystème, provoquant alors le développement anarchique de la biomasse végétale (phytoplancton, macrophytes). Les principales conséquences de l'eutrophisation sont la diminution de la biodiversité et de la clarté de l'eau, des variations importantes de la composition de l'eau et l'apparition de périodes d'anoxie dans le milieu, notamment lorsque la biomasse végétale est minéralisée à partir de la fin de l'été. Ce phénomène naturel dans un premier temps (Minaudo, 2015), se produit à l'échelle des temps géologiques (*i.e.* millions d'années). Néanmoins il s'est accéléré depuis le 20^{ème} siècle, en conséquence de l'augmentation des pressions urbaines et agricoles conduisant à l'enrichissement rapide en matière azotée et phosphorée dans les masses d'eau (Minaudo, 2015 ; Vollenweider, 1968). Les causes anthropiques de ces déséquilibres au niveau du réseau trophique dans l'écosystème aquatique sont l'utilisation d'engrais au sein du bassin versant, le rejet d'eaux usées (*i.e.* riches en nutriments), et les pratiques liées à l'élevage intensif (Loehr, 1974).

Plusieurs stades trophiques sont utilisés pour caractériser la productivité d'un écosystème, du moins au plus enrichi : oligotrophique, mésotrophique, eutrophique et hyper-eutrophique. Ces classes trophiques sont définies par des valeurs seuils se reportant à des indicateurs principaux qui sont : la clarté de l'eau, la biomasse phytoplanctonique (au travers de la mesure de la chlorophylle *a*) et les concentrations en azote et en phosphore (Dodds, 2002 ; Nürnberg, 1996 ; Tableau 5). Cependant, des précautions sont à prendre lors de l'utilisation de cette classification car de nombreux biais peuvent exister. Par exemple, de faibles teneurs en sels nutritifs peuvent être la conséquence d'un développement massif d'algues et/ou de macrophytes (Brenner et al.,

1999). Il est également à noter que dans certaines rivières dominées par des apports de matières organiques exogènes (terrestre, anthropiques), le pompage biologique journalier des nutriments peut être masqué par leur présence en excès notamment en milieu urbain.

Comme le décrit Minaudo (2015), d'autres indicateurs existent comme le Trophic Diatom Index (Kelly, 1998) basé sur l'étude du micro-phytobenthos et le Mean Trophic Rank (Holmes, 1996) établi sur l'observation de macrophytes. Cependant, ils ne seront pas développés ici.

Tableau 5. Classification de l'état trophique d'un système aquatique [d'après Dodds (2002) et Nürnberg (1996)].

Indicateurs	Oligotrophique	Mésotrophique	Eutrophique	Hypereutrophique
Ptotal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<10	10-30	30-100	>100
Ntotal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<350	350-650	650-1200	>1200
Chl <i>a</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<3.5	3,5-9	9-25	>25
Secchi (m)	>4	4-2	2-1	<1

Ce développement anarchique et prolifique de phytoplancton voire de plantes aquatiques se fait au détriment de l'équilibre de la chaîne trophique (Proulx et al., 1996). Les conséquences de l'eutrophisation sont selon Minaudo (2015), Hilton et al. (2006), Smith (2003) et Smith et al. (1999) :

- la diminution de la clarté de l'eau due au développement du phytoplancton ;
- l'apparition d'algues benthiques, de macrophytes et de biofilms dans le système aquatique ;
- la mise en place de conditions favorisant le développement d'espèces invasives (*e.g.* Elodée de Nuttall, Corbicule...).

La présence de blooms de cyanobactéries et/ou de macrophytes associée à de fortes concentrations en N et P et de fortes amplitudes des variations en oxygène, sont caractéristiques de milieux eutrophes. Leurs présences peuvent être accompagnées de pollutions visuelles et olfactives (Sugiura et al., 1998), difficilement gérables ainsi que de dégagements de neurotoxines de la part de certaines cyanobactéries (Jacoby et al., 2000). De plus, la dégradation de cette

importante biomasse par les communautés bactériennes va nécessiter la consommation d'oxygène et peut conduire jusqu'à l'anoxie du milieu et par conséquent à la mort de la faune piscicole (Dodds, 2002).

I.3.b. Type de pollution et toxicité

Une charge polluante peut avoir la capacité d'impacter négativement et donc de causer des effets néfastes sur le milieu récepteur et en particulier sur les organismes vivants. Il est alors important de définir la toxicité relative à cette pollution qui peut être de deux sortes : aigüe ou chronique (Chapman, 1996). Les différences entre ces deux termes est d'une part la quantité et de l'autre le temps d'exposition du ou des polluant(s). En effet, la toxicité aigüe est généralement provoquée par la présence de fortes concentrations d'un polluant pendant une courte période (Chapman, 1996). L'effet sur les organismes est rapide et l'on parle souvent de concentration létale, conduisant à la mort de plus de 50 % de la population en 48 h (Chapman, 1996). Tandis qu'une toxicité chronique est liée à une exposition plus longue et à de faibles doses de polluants (Chapman, 1996). Dans ce dernier cas, l'impact ne conduit pas nécessairement à la mort des organismes, mais interfère sévèrement avec leur cycle normal de vie (Chapman, 1996). La nature de la toxicité est établie selon des tests sur différents organismes et charges polluantes. Ferro (2014) a par exemple réalisé des tests afin de connaître la toxicité de rejets urbains sur le compartiment algal (premier maillon de la chaîne trophique). Son étude a mis en évidence un temps d'exposition optimal de 24 h, en dessous duquel les effets notables étaient difficilement observables et au-dessus duquel des mécanismes de défense pouvaient interférer. Cet auteur a également montré que chaque polluant avait un impact différent sur les activités cellulaires et qu'il existait donc des incertitudes sur la notion de toxicité d'un rejet. Néanmoins, ses résultats ont permis de mettre en avant que la charge polluante avait indéniablement un impact sur le compartiment algal que l'on soit en temps sec (volume réduit mais charge polluante importante) ou en temps de pluie (augmentation de la pollution par les eaux pluviales).

I.3.b.i. Pollution ponctuelle

Les sources ponctuelles sont des rejets facilement identifiables car localisés et plutôt constants en terme de concentrations (Salveti et al., 2006 ; Chokmani et Gallichand, 1997). Ils amènent une charge polluante (métaux, substances xénobiotiques) qui peut être toxique à court terme (aigüe)

ou sur le long terme (chronique). Ces rejets sont assimilés à tout apport direct au système aquatique comme des effluents volontaires ou accidentels d'industries (Paul et Meyer, 2001), d'effluents de STEU ou encore de bassins de rétention d'eaux pluviales. Les fuites dans les réseaux d'assainissement qui amènent également de façon ponctuelle des charges importantes en ammonium (Paul et Meyer, 2001) ou encore les systèmes d'assainissement non collectifs comme les fosses septiques (Gwenzi et Nyamadzawo, 2014) sont également des sources ponctuelles de polluants. D'autres sources ponctuelles existent comme les remobilisations de sédiments contaminés lors de forts orages ou d'opérations de curage. C'est ce que Paul et Meyer (2001) appellent la « bombe à retardement chimique » dans le cas du phosphore accumulé dans les sédiments qui peut alors devenir une source importante pour la colonne d'eau.

Les rejets ponctuels sont plutôt liés à une toxicité aigüe de par leur caractéristique localisée et leur apport direct. L'effet principal d'une telle toxicité est la mortalité d'une partie de la faune aquatique par inhibition de processus intracellulaire (Ferro, 2014) et/ou par manque d'oxygénation brutale des eaux.

I.3.b.ii. Pollution diffuse

Une pollution diffuse provient de différentes sources spatiales et temporelles, et est donc plus difficilement identifiable et estimable (Zgheib, 2009). Ces rejets dépendent de l'occupation des sols (Salvetti et al., 2006 ; Chokmani et Gallichand, 1997), des échanges avec la nappe phréatique (Bowes et al., 2015) mais aussi des retombées atmosphériques (Salvetti et al., 2006 ; Chokmani et Gallichand, 1997) et sont liés au cycle hydrologique du cours d'eau ainsi qu'aux événements pluvieux (Salvetti et al., 2006). Ce type de pollution a comme principal origine le ruissellement et rassemble donc différents types de substances tels que les métaux (Paul et Meyer, 2001 ; Mielke et al., 2000), les HAPs (Paul et Meyer, 2001), les pesticides (Leu et al., 2004) ou encore les herbicides (Leu et al., 2004). Par ailleurs, les sédiments contaminés peuvent également être considérés comme des sources diffuses pour la colonne d'eau selon la mobilité de la substance et les conditions physico-chimiques et hydrologique environnantes. Les apports peuvent se faire par diffusion directe à l'interface eau-sédiment des espèces dissoutes présentes dans les eaux interstitielles, ou bien encore par de faibles remises en suspension de la crème de vase souvent peu compacte.

Les apports provenant de sources diffuses dépendent fortement des conditions météorologiques (Ferro, 2014). En effet, l'étude de Bowes et al. (2015) a montré que la charge en nitrates mobilisable lors d'évènement pluvieux était d'autant plus importante que les jours précédents avaient été secs et que l'on était en période d'utilisation d'engrais azotés. Autrement dit, si plusieurs évènements pluvieux se succèdent, la charge polluante diminuera par effet de dilution et de lessivage. De plus ces apports peuvent être plus importants que ceux provenant de sources ponctuelles, comme c'est le cas pour les métaux (Paul et Meyer, 2001).

Les pollutions issues de sources diffuses ont plutôt un effet de toxicité chronique car les concentrations en contaminants sont généralement faibles à moyennes, mais sur de longues périodes [PCB, HAPs (Bressy, 2011)]. On peut par exemple citer les phénomènes d'eutrophisation et les effets de l'action des perturbateurs endocriniens même à faibles doses (Bressy, 2011).

I.4. Réglementation sur l'évaluation de la qualité des masses d'eau

Les premières politiques européennes dans le domaine de l'eau commencent dans les années 1970 avec la création au niveau international de conventions comme celle d'Oslo (1974) et de Paris (1978) qui ont pour objectif la protection des mers au niveau Est Atlantique (OSPAR). Quelques années plus tard, la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE, 2000/60 ; transposée en droit français le 21/04/2004) a mis en place différents objectifs. Ces derniers sont : (i) une gestion de la ressource en eau par bassin versant, (ii) l'atteinte du « bon état » pour chaque masse d'eau, (iii) l'établissement d'un calendrier, (iv) l'analyse économique de cette gestion et (v) la consultation des usagers. La DCE définit « un cadre pour la gestion et la protection des eaux par bassin hydrographique ». Cette directive a été complétée par des directives filles portant par exemple sur la qualité des eaux souterraines (2014/80/UE) ou encore la mise en place de Normes de Qualité Environnementale (NQE) à respecter (2013/39/UE ; 2008/105/CE). Il existe également des directives en lien avec celle portant sur les masses d'eaux continentales comme celle sur les inondations (2007/60/CE) et celle sur la Stratégie du Milieu Marin (2008/56/CE). L'objectif principal était pour les Etats membres d'atteindre le bon état de toutes les masses d'eau (*e.g.* rivières, lacs, eaux souterraines, plans d'eau) d'ici à 2015. Cependant, des dérogations ont été établies pour des cours d'eau fortement impactés, reportant ainsi l'atteinte des objectifs pour

2027 (dernière échéance). Aujourd'hui, l'état d'une masse d'eau est évalué par rapport à la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE, modifiant celle de 1990/269/CE, qui fixe par exemple les NQE et l'arrêté du 25 janvier 2010 revu en 2015 (Arrêtés du 27/07/2015 et du 07/08/2015) qui donne les typologies et fréquences de prélèvements pour les masses d'eaux.

Les objectifs s'inscrivent sur des cycles de 6 ans qui commencent par un état des lieux de la qualité des masses d'eaux, suivi de programmes de surveillance (Figure 4). Une révision des Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) définit ensuite plus précisément des programmes de mesures au niveau français. Chaque réseau hydrographique ou district est découpé en unités homogènes comme le bassin versant [BV, défini comme un territoire drainé par un cours d'eau et ses affluents, recevant les eaux de ruissellement et délimité par la ligne de partage des eaux (Foucault, 2010) par exemple. La gestion des masses d'eaux qui sont présentes au sein de ces unités est assurée par le Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SAGE) dans lequel est décliné le SDAGE.

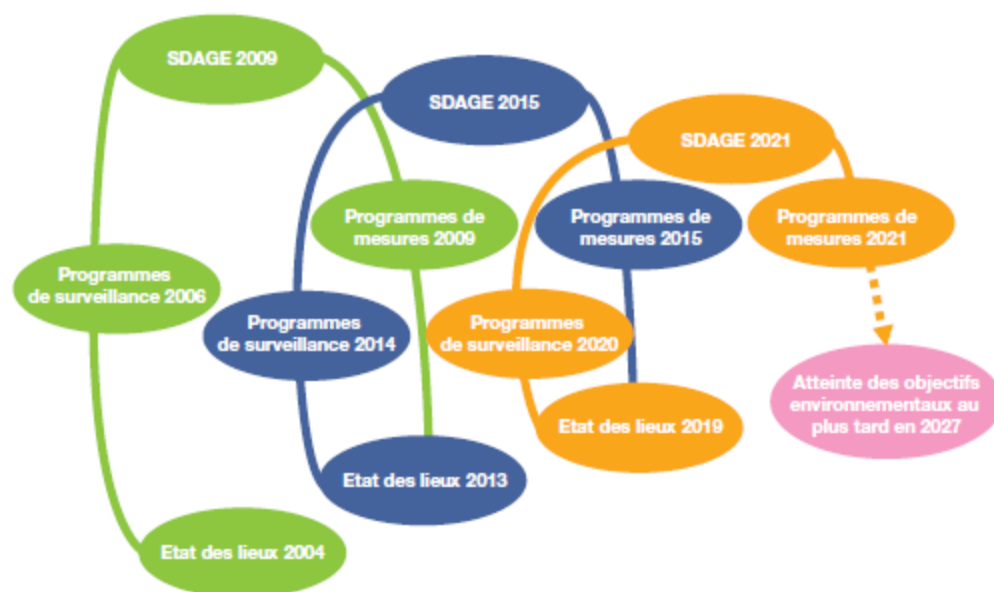


Figure 4. Cycles de l'élaboration du SDAGE (site internet Gest'Eau, 14/08/16).

L'état d'une masse d'eau est défini par les états écologique et chimique (voir schéma récapitulatif, Figure 5). L'état chimique d'une masse d'eau est soit bon soit mauvais selon des Normes de Qualité Environnementale (NQE) établies pour 45 substances métalliques et organiques. Les NQE sont généralement divisées en deux : l'une dite NQE-MA (Moyenne Annuelle) qui sert à représenter les pollutions diffuses relatives à une toxicité chronique et l'autre

appelée NQE-CMA (Concentration Maximale Admissible) qui prend en compte des pollutions ponctuelles relatives à une toxicité aigüe. L'état chimique est déclaré mauvais dès lors que la NQE-MA d'au moins une substance est dépassée. Pour que l'état soit bon, il faut respecter les deux seuils MA et CMA. D'autre part selon une communication personnelle au sein de l'AEAP et le rapport du SDAGE 2016-2021, l'état chimique peut être exprimé désormais avec ou sans les substances ubiquistes comme les HAPs qui déclassent très souvent les masses d'eau et pour qui la politique de l'eau n'a pas d'impact significatif.

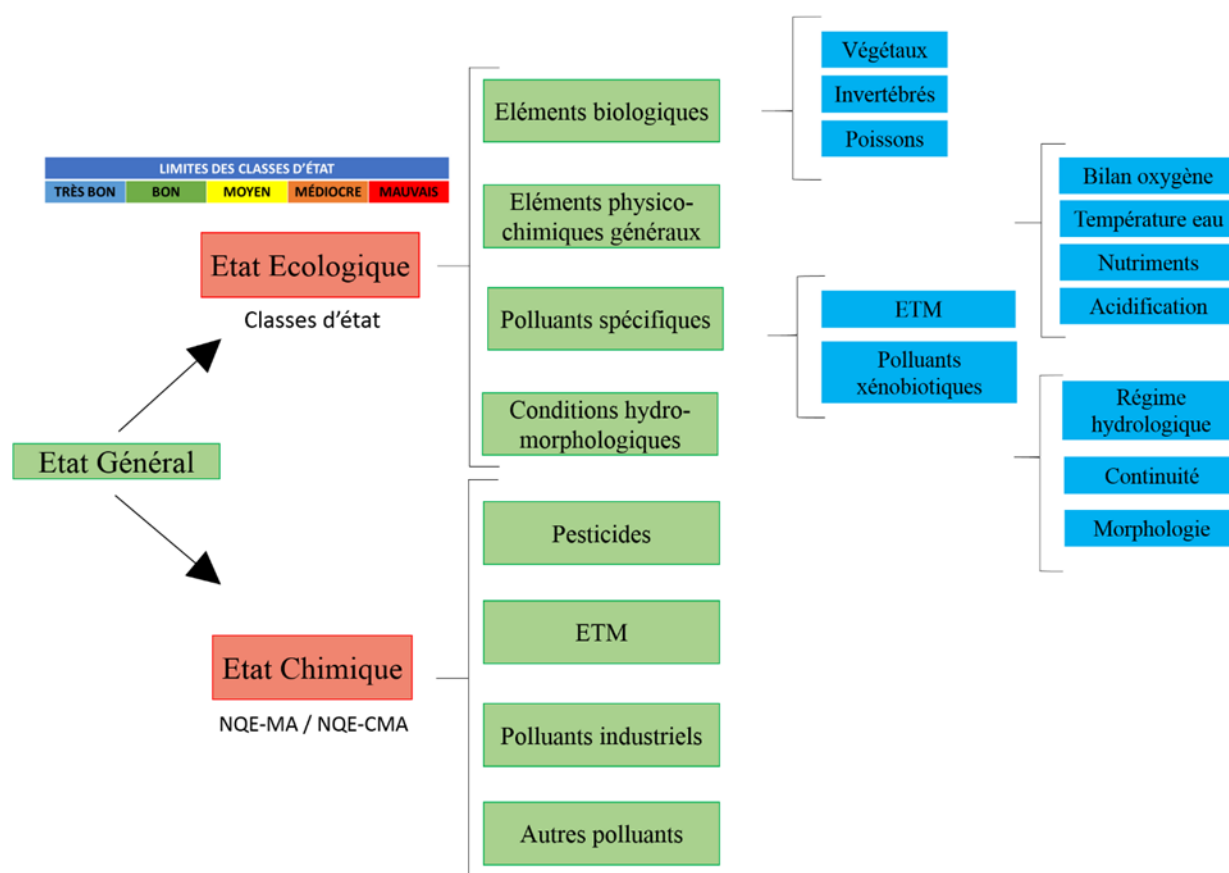


Figure 5. Schéma simplifié relatif à l'évaluation de l'état d'une masse d'eau.

De façon simplifiée, l'état écologique est défini selon l'état le plus déclassant entre la biologie et la physico-chimie.

L'état biologique est décrit selon 5 différentes classes d'état et porte sur des indices biologiques tels que l'Indice Biologique Global Normalisé (IBGN), l'Indice Poisson Rivière (IPR), l'Indice Biologique Macrophytique en Rivière (IBMR) et l'Indice Biologique Diatomées (IBD). D'ici peu, de nouveaux indices plus compatibles avec la DCE seront intégrés comme l'indice

invertébrés multimétrique (I2M2) et l'indice poisson rivière + (IPR+). Ces indices DCE compatibles sont calculés d'après le principe de l'écart à la référence ; ils intègrent entre autre l'abondance et la diversité, et surtout prennent en compte l'ensemble des pressions s'exerçant sur le cours d'eau. Le calcul de l'état est défini par le Système d'Evaluation de l'Etat Ecologique (SEEE) qui comporte différentes classes d'états : Très Bon, Bon, Moyen, Médiocre, Mauvais. Pour effectuer le classement, il y a une comparaison entre le centile 90% (*i.e.* seuil en dessous duquel se situent 90 % des valeurs mesurées) et les limites de classe. Pour la biologie, cet écart à la référence est calculé d'après une moyenne des indices sur 3 ans pour le cycle 2016-2021 (2 ans sur le cycle précédant, 2010-2015).

L'état physico-chimique repose sur les paramètres physico-chimiques de l'eau (oxygène dissous, température, nutriments) et se fait par l'intermédiaire du centile 90 de chaque élément, défini précédemment. Ils sont considérés comme explicatifs des conditions biologiques et reflètent le fonctionnement d'un écosystème. Il est à noter que dans le cas du dioxygène dissous, la comparaison des limites de classes se fait avec le centile 10 %. L'état écologique repose également sur les concentrations moyennes annuelles de substances spécifiques (Tableau 6) non synthétiques (As, Cu, Cr, Zn) et synthétiques (*e.g.* chlortoluron, oxadiazon, 2,4-D, 2,4-MCPA) dont l'état est mauvais si la valeur est supérieure à la NQE-MA.

Enfin, il est à noter que les NQE de l'état chimique sont fixées par l'Europe tandis que celles de l'état écologique sont fixées par les états membres. Cependant, des exercices d'intercalibrations européens garantissent que même si les indices changent d'un état à un autre, les évaluations sont comparables.

L'état hydromorphologique ne sert qu'à caractériser le très bon état d'une masse d'eau mais n'est pas pris en compte dans le calcul de l'état général. Toutefois, l'hydromorphologie est un levier important pour atteindre le bon état et dépend de la morphologie, du régime hydrologique et de la continuité du cours d'eau. A l'heure actuelle, cet état est évalué grâce à un outil de Système d'Information Géographique, le SYRAH-CE (SYstème Relationnel d'Audit de l'Hydromorphologie des Cours d'Eau), en attendant les valeurs seuils « cadres ». Il existe aussi une évaluation situationnelle avec protocole CARHYCE (CARactérisation HYdromorphologique des Cours d'Eaux).

Tableau 6. NQE-MA des polluants spécifiques non-synthétiques et synthétiques de l'état écologique (Arrêté du 27/07/2015) dans les eaux douces de surface du bassin Artois Picardie. Ces normes sont applicables depuis le 22 décembre 2015.

	NQE-MA ($\mu\text{g L}^{-1}$)
As	0,83
Cr	3,4
Cu	1
Zn	7,8
Chlortoluron	0,1
Oxadiazon	0,09
2,4-D	2,2
2,4 MCPA	0,5
Métazachlore	0,019
Aminotriazole	0,08
AMPA	452
Glyphosate	28
Diflufenicanil	0,01
Cyprodinil	0,026
Imidaclopride	0,2
Iprodione	0,35
Azoxystrotine	0,95
Phosphate de tributyle	82
Chlorprophame	4

I.5. Conclusions

Bien que tous les aspects liés au fonctionnement des cours d'eau n'aient pas été détaillés au cours de ce chapitre, cette synthèse met cependant en évidence la complexité des écosystèmes aquatiques continentaux soumis à de nombreuses pressions, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. En ce qui concerne la suite de ce manuscrit, les deux points clés qui ressortent sont tout d'abord le fait que les évolutions en milieu aquatique peuvent être rapides, importantes et ce même à l'échelle de la journée. Ces variations nycthémérales peuvent selon certaines études être plus importantes que celles relevées à l'échelle de la saison. Cela remet donc en cause de nombreuses études basées sur un nombre très restreint d'échantillons et impliquera une stratégie d'échantillonnage adaptée dans la mesure du possible — il existe en effet des limitations importantes concernant le prélèvement et l'analytique — à ce que l'on veut observer dans La Marque Rivière. Le deuxième point clé concerne les pressions exercées sur le cours d'eau qui s'ajoutent aux mécanismes intrinsèques de la masse d'eau. La déconvolution du signal pour faire ressortir les principaux paramètres forçants est complexe et c'est dans cette optique que nous avons choisi de considérer plusieurs traceurs pour tenter d'expliquer le plus précisément possible nos résultats. C'est donc tout l'enjeu du second chapitre que de mettre en place une stratégie d'étude pertinente de La Marque Rivière au niveau de la ville de Villeneuve d'Ascq, secteur où cette rivière reçoit non seulement les eaux d'une station de traitement d'eaux usées (STEU) d'une capacité maximale de 170 000 équivalents habitants (EH) mais également les eaux d'un bassin d'orage qui draine en grande partie les eaux pluviales de la ville.

Chapitre II – Site d'étude et stratégie expérimentale

II.1. Généralités sur les masses d'eau dans le bassin Artois-Picardie

Le bassin Artois-Picardie s'étend sur une surface totale de 19 845 km² et compte 8 000 km de rivières. Les 80 masses d'eau de surface définies sont découpées en 66 masses d'eau de type cours d'eau, 5 de type plans d'eaux et 9 masses d'eaux de type eaux côtières et de transition. Selon un rapport d'Aquascop (1997) visant à étudier la typologie des cours d'eau du bassin Artois-Picardie, les cours d'eaux localisés sur des plateaux crayeux communiquent fortement avec la nappe de la craie. Cette alimentation par la nappe dépend néanmoins de la localisation de la rivière et du pourcentage de sable de son lit qui induit alors une perméabilité plus ou moins forte.

Différents organismes se partagent les analyses définissant l'état de ces masses d'eaux superficielles. L'Agence de l'Eau Artois-Picardie prend en charge tous les paramètres physico-chimiques et chimiques et se partage avec la DREAL (Direction Générale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement) Nord-Pas de Calais et Picardie, les indices sur les invertébrés et les diatomées. L'ONEMA (Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques) gère quant à elle la faune piscicole. Le programme de surveillance établi par ces différentes entités et porté par la DREAL permet de suivre la qualité des plans d'eau et cours d'eau via différents réseaux (Prygiel, 2013) : le RCS (Réseau de Contrôle de Surveillance), le RCO (Réseau de Contrôle Opérationnelle) et le RHAP (Réseau Historique Artois-Picardie). Il est à noter que le RCS biologie est pris en charge par la DREAL (1/3) et par l'Agence de l'Eau (2/3) tandis que le RCO et le RHAP biologie sont uniquement pris en charge par l'Agence de l'Eau.

Il existe 203 stations de mesure sur tout le bassin Artois-Picardie dans lesquelles font partie les 66 masses d'eaux de type cours d'eaux. Ces dernières sont suivies par 66 RCS depuis 2015 qui ont permis d'établir que 14 masses d'eau sont en bon état. Elles sont principalement situées dans la Somme, l'Avesnois et le Pas de Calais. Au contraire, les plus polluées ont été identifiées dans le Nord, et en particulier au niveau des canaux. En 2011-2012, 94% des eaux superficielles étaient classées en mauvais état chimique et 18% en mauvais état écologique. Il est à noter que depuis 2007, les techniques s'étant améliorées pour mesurer les substances

telles que les HAPs, le déclassement des masses d'eaux est devenu plus important en 2011-2012. Pour l'état chimique, les principaux paramètres déclassant sont les HAPs, certains éléments traces métalliques (ETM), les pesticides (diuron, isoproturon) et les polluants industriels. La non-atteinte du bon état écologique est essentiellement due à de faibles oxygénations et à des excès de nutriments. Il est à noter qu'il existe des incertitudes sur les teneurs en ETM, en particulier pour Cd, Hg, Ni et Pb (AEAP, 2010) car les analyses jusqu'en 2010 étaient réalisées sur eau brute alors que la DCE demande maintenant des analyses sur eau filtrée. A cela s'ajoute la prise en compte récente du fond géochimique des métaux dissous qui n'est pas encore établi et des notions de biodisponibilité (par exemple pour le plomb) que les Agences doivent prendre en considération (MEEM, 2016).

L'état des masses d'eau semble être à l'amélioration depuis 2008 même si les données sont encore incomplètes : paramètres non suivis (*e.g.* polluants spécifique synthétiques sur La Marque à Wasquehal), stations de surveillance arrêtées (*e.g.* La Marque à Forest sur Marque) ou inexistante (*e.g.* la Souchez). Cependant si l'on regarde paramètre par paramètre, une amélioration des teneurs en ammonium et en phosphore est à noter. Reste en suspens le compartiment sédimentaire des rivières de la région, parfois très contaminé suite aux pollutions historiques, mais dont le suivi et l'estimation d'un état ne sont pas prévu dans la DCE. Pour autant, l'avenir et l'utilisation de ces sédiments est un enjeu important de la région en raison des quantités importantes à traiter (envasement des cours d'eaux et canaux) et de leur contamination, qui rend parfois difficile leur revalorisation. Ce compartiment est donc à prendre en compte dans la gestion des cours d'eau. Pour information, le Schéma Directeur Régional des Terrains de Dépôt mis en place par VNF (voies navigables de France) pour les voies navigables depuis 2007, a pour but de planifier des phases de curage et de stockage des sédiments pollués dans la région quand cela est possible techniquement et financièrement.

II.2. Site d'étude

II.2.a. La Marque dans le bassin versant Marque-Deûle

Le territoire du Schéma d'Aménagement et de Gestion de l'Eau (SAGE) Marque-Deûle a une superficie de 1 120 km² (Figure 6) et englobe 160 agglomérations de la nouvelle région Hauts-de-France. Il est densément peuplé avec 1 400 000 habitants recensés en 2008, ce qui

correspond à près de 1 320 habitants au km². La Deûle (60 km) et La Marque (32 km) sont les principales rivières de cet ensemble.

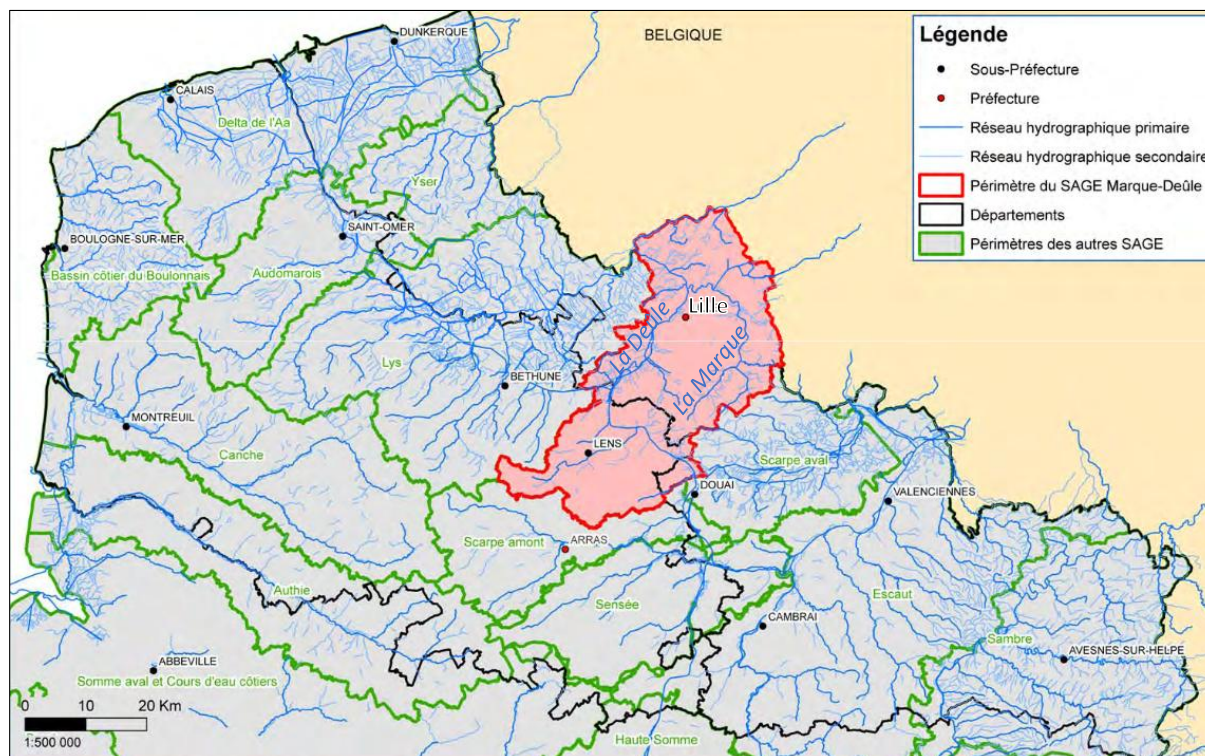


Figure 6. Localisation du SAGE Marque Deûle (SAGE, RGC 2010, BD CARTHAGE, Gest'Eau).

II.2.a.i. Contexte géologique

La Marque est localisée dans une région de plaines, située en contrebas du plateau de l'Artois (Deschodt et Salvador, 2009). Le bassin versant est situé à l'Est de Lille et s'étend sur 217 km². Il englobe trois zones appelées le Pévèle, le Mélantois et le Ferrain. Notre zone d'étude (Figure 7) est située entre le Mélantois [substrat de craie (*i.e.* CaCO₃) du Crétacé supérieur, Sénonien et Turonien, fin Mésozoïque] et le Ferrain (substrat d'argiles et de sables daté de la limite Paléocène-Eocène, Landénien et Yprésien, début Cénozoïque) (Deschodt et Salvador, 2009). La craie blanche du Sénonien-Turonien est le substratum de Villeneuve d'Ascq et constitue l'aquifère de la principale ressource en eau souterraine du bassin Artois-Picardie (BRGM, 2001). D'autre part, les formations tendres du Cénozoïque permettent la mise en place de zones dépressionnaires marécageuses (Deschodt et Salvador, 2009).

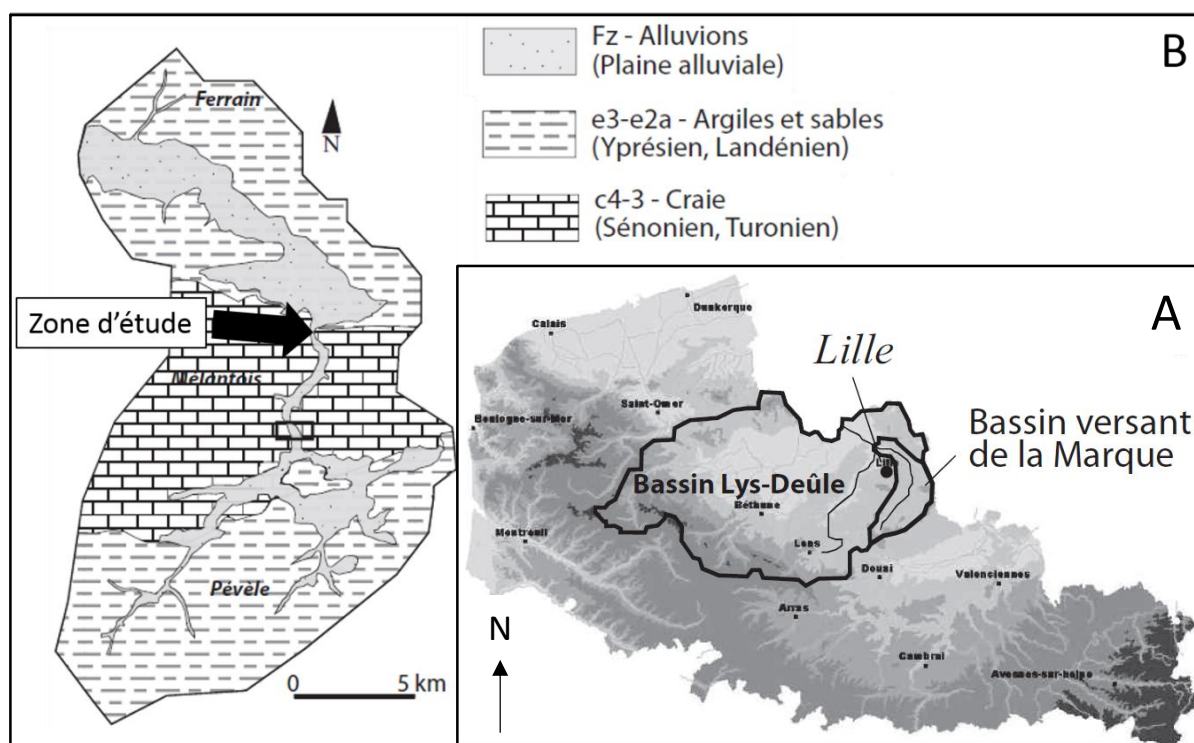


Figure 7. Localisation (A, B) et contexte géologique simplifié (B) du bassin versant de La Marque, modifiée d'après Deschodt et Salvador (2009).

Le fond de la vallée est comblé par des alluvions du Quaternaire pouvant être caractérisées par des argiles, du sable ainsi que des lits de tourbes et de graviers (Sangnier et al., 1968). D'après cette notice géologique, la nature de ces alluvions limite l'infiltration des eaux de pluie. De plus, cette zone dépressionnaire est longée de part et d'autre par le limon des plateaux qui est une formation imperméable (Deschodt et Salvador, 2009 ; Sangnier et al., 1968) (Figure 8).

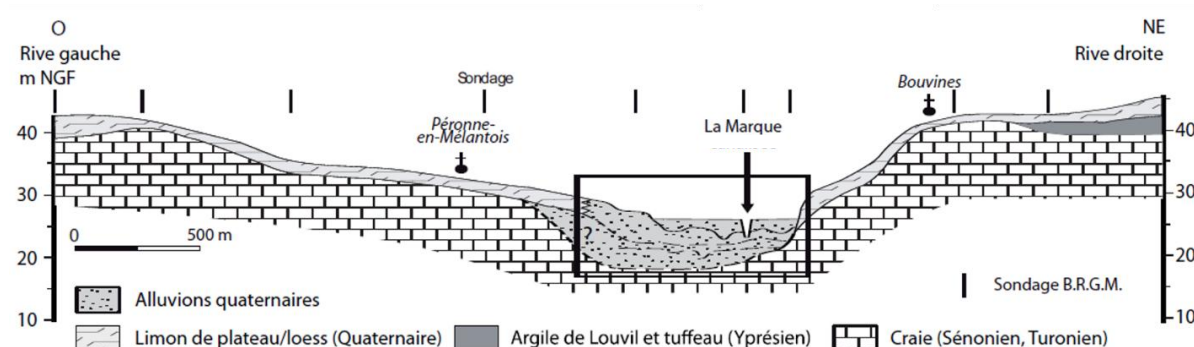


Figure 8. Coupe géologique simplifiée du fond de vallée de La Marque vers Bouvines (Deschodt et Salvador, 2009).

II.2.a.ii. Caractéristiques générales de La Marque Rivière

Le bassin versant de La Marque présente un relief assez uniforme, peu marqué avec une pente moyenne de 1‰ (SANDRE, Marque E3340600). La Marque Rivière, située dans la métropole lilloise s'étend sur 31,7 km et prend sa source au pied du mont Pévèle (Figure 9) à une altitude de 52 m NGF (Nivellement Général de la France), qui est le seul point haut recensé. La Marque a six affluents principaux (*i.e.* La Petite Marque de Mons-en-Pévèle, La Petite Marque de Willems, Le Zécart, Le courant de la Charrue, Le ruisseau de Sainghin et La Becque de La Marque ; SANDRE). Ce cours d'eau est canalisé à Wasquehal et rejoint La Deûle après son passage dans le canal de Roubaix (Figure 9). Les 4 communes principales localisées le long de La Marque sont, de l'amont vers l'aval : Villeneuve d'Ascq, Hem, Wasquehal et Marcq-en-Barœul (Figure 9).

La pluviométrie annuelle entre 1974 et 2014 à la station météorologique de Lesquin (InfoClimat) est en moyenne de 701 mm. Il est à noter que le cumul des précipitations sur l'année 2014 est plus important avec 843 mm recensés pour 136 jours de pluie (InfoClimat). La température moyenne annuelle de l'air en 2014 à la station de Lesquin est de 12,2°C, variant entre une température minimale moyenne de 8,4°C et une température maximale moyenne de 16°C. A titre d'information, les températures extrêmes maximale et minimale relevées sur l'année 2014 sont de 33 et -4,5 °C respectivement (InfoClimat). Les débits de La Marque Rivière sont répartis sur 2 semestres (LMCU, 2011 ; AEAP, 1999) et sont soumis au climat océanique (Deschodt et Salvador, 2009). En effet, les hautes eaux sont réparties entre novembre et avril (maximum en février) et les basses eaux entre mai et octobre (minimum en septembre).

Le régime hydrologique est caractérisé par de faibles débits moyens qui sont d'amont en aval de :

- 0,23 m³ s⁻¹ sur la période 1984-2012 à la station de Pont-à-Marque (DREAL, données banque HYDRO, station E3346010) ;

- 0,86 m³ s⁻¹ sur la période 1966-2012 à la station de Bouvines (DREAL, données banque HYDRO, station E3346010) ;

- 1,05 m³ s⁻¹ sur la période 1966-2010 à la station de Forest sur Marque (AEAP-RHAP, station 085000) ;

- 1,6 m³ s⁻¹ sur la période 1992-1998 à la station de Wasquehal (AEAP-RCO, station 086000).

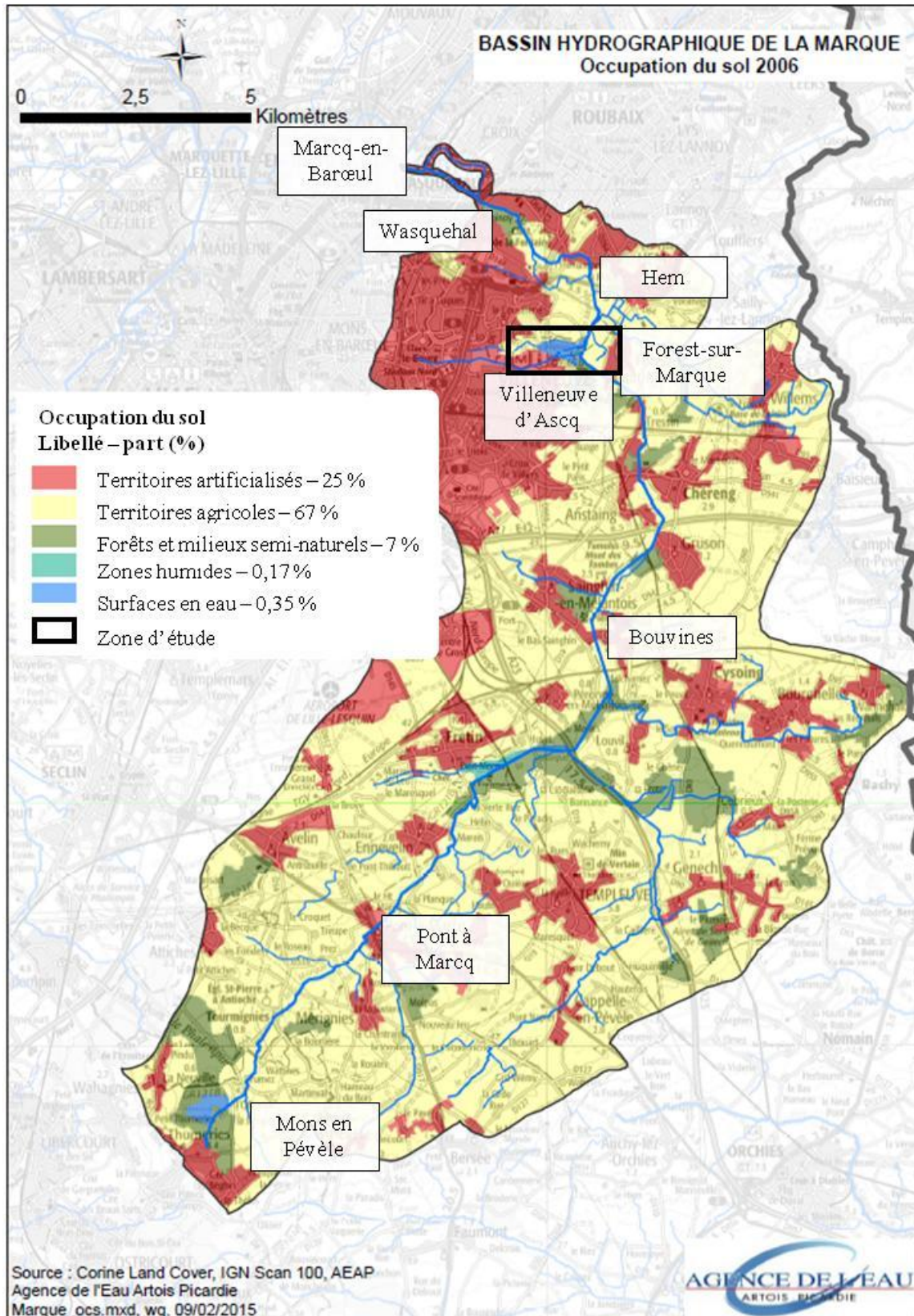


Figure 9. Occupation du sol du bassin versant de La Marque en 2006 (Source : AEAP).

La Marque a été fortement modifiée, en particulier entre Forest-sur-Marque et Hem où il y avait au 18^{ème} siècle (carte de Cassini) deux bras de La Marque [aujourd'hui il n'y a plus

qu'un seul tracé rectiligne et coudé ; (LMCU, 2011)]. L'état hydro-morphologique de La Marque a été étudié (Antea Group et Clair'Environnement, 2013) et les résultats indiquent un état moyennement à significativement perturbé dans la partie aval contrairement à la partie amont de la rivière qui le serait moins. Cette étude est basée sur un ensemble de critères (*i.e.* état des berges, de la ripisylve, du lit mineur et du lit majeur) dont la méthode d'évaluation n'est pas détaillée.

Il existe un fort aléa inondation le long des berges non canalisées de La Marque Rivière (AEAP, 1999) pour lequel les différentes causes sont à 49% les crues, à 48% le ruissellement et à 3% la remontée de la nappe (SAGE, 2013). La zone inondable s'étend de Pont-à-Marcq à Hem, sur plus de 1 000 hectares lors d'une crue centennale (AEAP, 1999). Elle est occupée par des terrains agricoles, des prairies humides ou des marais (de Frétin à Bouvines et de Tressin à Forest-sur-Marque) ainsi que par des habitations, dans une moindre mesure. Par ailleurs, ces zones humides sont propices à l'évolution de nouvelles espèces (LMCU, 2011). Selon l'Atlas des inondations (AEAP, 1999), le lit de La Marque a été curé entre Hem et l'autoroute A23 (proche de Bouvines) afin de gérer au mieux ce risque d'inondation, posant cependant la question de la toxicité des sédiments extraits. La topographie et les fortes situations d'étiage observées (environ 40 cm d'eau) participent aux faibles vitesses d'écoulement ($< 30 \text{ cm s}^{-1}$) décrites dans un rapport de la LMCU (2011).

De plus, les formations géologiques décrites précédemment et présentes le long de la vallée de La Marque la rendent sensible aux crues rapides. En effet, comme décrit dans le contexte géologique, la vallée de La Marque repose sur des limons ou des argiles qui ralentissent l'infiltration des pluies et permettent une réponse rapide de la rivière. Les crues ont donc une origine principalement liée aux épisodes pluvieux sur de longues périodes et elles sont également renforcées par le fort taux d'urbanisation qui accroît le ruissellement. En amont, La Marque est alimentée par l'aquifère des sables du Cénozoïque (*i.e.* d'Ostricourt) puis dans sa partie aval, elle devient isolée et ne présente plus d'échanges avec l'aquifère crayeux du Mésozoïque grâce à un niveau imperméable à la base des formations Tertiaires (Antea Group et Clair'Environnement, 2013).

II.2.a.iii. Pressions anthropiques et état de la masse d'eau

Le territoire de La Marque est fortement anthropisé. Le bassin est coupé en deux unités différant par leur activité. Selon le registre parcellaire graphique (2010), le sud du bassin à proximité de la source, est dominé par des surfaces agricoles : blé tendre, légumes-fleurs,

prairies permanentes et maïs, à hauteur de 67 %. Les aménagements urbains et industriels recouvrent quant à eux plus de 25 % de la surface du territoire de La Marque et sont localisés en grande partie dans le nord du bassin [*i.e.* en aval, (SAGE, 2013)]. Ils témoignent de l'extension de la communauté urbaine de Lille, avec l'émergence des villes comme Villeneuve d'Ascq (64 000 habitants), Hem (19 600 habitants) ou encore Lesquin (6 000 habitants). Le territoire de la métropole lilloise s'est fortement industrialisé entre le 18^{ème} et le 20^{ème} siècle avec les activités minière, sidérurgique et textile (SAFEGE, 2014). De grandes infrastructures pour le transport comme les autoroutes, les lignes TGV ou encore l'aéroport sont également implantés au cœur de ce bassin versant (AEAP, 1999). Ces zones urbaines peuvent être sources de nombreux polluants pour La Marque et l'imperméabilisation des sols augmentent le ruissellement des eaux de pluie potentiellement contaminées. Au contraire, les zones boisées, essentiellement représentées par des peupleraies dans les marais (occupation du sol, SIGALE, Figure 9), limitent les apports à La Marque mais ne représentent que 5 % du bassin versant. D'autre part, les nombreuses zones tampons (*i.e.* bandes enherbées de 5 m minimum) représentant 75 % du linéaire de La Marque, permettent de limiter le flux de polluants vers le cours d'eau.

Sur la partie du bassin versant de La Marque géré par la MEL, la base de données concernant les réseaux d'assainissement mentionne 183 rejets de réseaux. Parmi eux, un rejet de STEU (Villeneuve d'Ascq, 150 000 EH) et de nombreux rejets d'eaux pluviales pouvant être issus de déversoirs d'orage (risque de mélange avec des eaux usées lors de fortes pluies), de réseaux drainant des zones urbanisées ou de réseaux strictement pluviaux. Certains de ces rejets restent suspects quant à leur origine strictement pluviale selon le rapport d'Antea Group et Clair'Environnement (2013) et peuvent être sources de pollution vers le cours d'eau. Il est à noter que selon le rapport de l'élaboration du SAGE des bassins de La Marque et de La Deûle (SAFEGE, 2014), trois autres STEU dont le maître d'ouvrage est Noréade, sont répertoriées à Attiches (3 000 EH), Pont-à-Marcq (5 833 EH) et Templeuve (9 333 EH). Deux autres STEU sont répertoriées sur le site du MEEM (Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer) et se déversent dans les affluents ou au sein même de La Marque : à Thumeries (9 917 EH) et à Cysoing (10 500 EH). De plus, la STEU de Pont-à-Marcq est notée comme « conforme en équipement mais non conforme en performance », sur le site du MEEM. A cela, s'ajoutent de nombreux rejets d'assainissement non collectifs dont 14 ont été décrétés non conformes, en particulier 2 aux alentours de Tressin, qui sont également potentiellement sources de pollution.

Bien que les industries soient de moins en moins présentes, 42 rejets industriels ont été recensés sur le bassin de La Marque par l'AEAP (Antea Group et Clair'Environnement, 2013 ; site internet AEAP, données 2012) et sont en majorité dirigés vers des stations d'épuration urbaines. Six de ces rejets industriels qui sont issus d'installations classées pour la protection de l'environnement, sont prioritaires pour la DREAL des Hauts-de-France. En effet ces apports d'industries pourraient être une source de polluants non négligeables ou de nuisances pour le milieu aquatique récepteur ainsi que pour les riverains (Antea Group et Clair'Environnement, 2013). Parmi ces 6 apports prioritaires (*e.g.* Exide Technologies SAS et l'entreprise Traitements Lambin, à Lille), 4 sont reliés à la STEU de Marquette-Lez-Lille (en aval de notre site d'étude) et 2 se rejettent à des endroits non communiqués.

La Marque est donc une rivière naturelle soumise à un contexte agricole intense dans sa partie amont et qui devient très influencée en aval, par les pressions urbaines et dans une moindre mesure, industrielles.

D'un point de vue réglementaire, l'état écologique de La Marque est défini comme « mauvais » si l'on se rapporte aux suivis réalisés par l'AEAP (AEAP, 2010) sur les stations de Forest (RHAP) et de Wasquehal (RCO) par rapport aux valeurs de classes définies par l'arrêté du 27/07/2015. L'objectif fixé par la DCE d'atteindre le « bon état » (cf. Chapitre I) pour la masse d'eau La Marque a donc été reporté pour 2027. L'état biologique est défini comme moyen depuis 2007 par rapport à l'IBD et à l'IPR. Quant à l'état physicochimique et chimique, ils sont définis comme mauvais depuis 2006. Les quantités de données obtenues à Wasquehal sont plus importantes et permettent de définir clairement les paramètres déclassant qui sont : l'oxygène, l'azote (NO_2^- , NH_4^+), le phosphore (PO_4^{3-} , P_{tot}), les pesticides (principalement le diuron) et des polluants industriels (principalement les nonylphénols).

II.2.b. Présentation du site d'étude

Notre zone d'étude se situe entre Tressin et Hempempont (Figure 10), dans la partie aval de La Marque où a lieu la transition entre les parties agricole et urbaine. L'étude s'est focalisée sur une portion de la rivière où deux ouvrages de traitement de l'eau (*i.e.* la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq et le lac du Héron, bassin de rétention d'eaux pluviales), se déversent dans le cours d'eau.

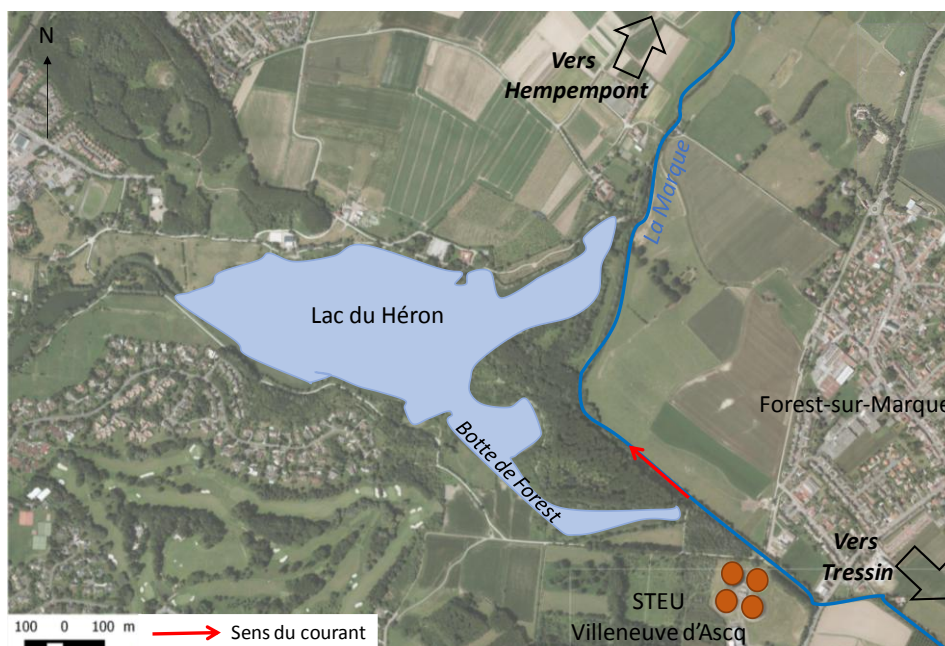


Figure 10. Localisation générale de la zone d'étude.

II.2.b.i. Le lac du Héron

Le lac du Héron est le dernier de la chaîne des lacs, localisée à Villeneuve d'Ascq (LMCU, 2011 ; Figure 11-1). Ces lacs sont au nombre de 6 et sont d'amont en aval : le lac du Château (2 ha), le lac des Espagnols (4,8 ha), le lac Saint-Jean (4 ha), le lac Quicampoïs (1,6 ha), le lac Canteleu (1,6 ha) et le lac du Héron (33 ha). Ils sont tous artificiels et ont été creusés en 1976 pour drainer les eaux de ruissellement suite à l'imperméabilisation des sols lors de la création de la ville nouvelle, mais également pour assécher les zones historiquement marécageuses.

La surface totale du bassin versant de la chaîne des lacs est de 1 440 ha et le coefficient de ruissellement (hauteur d'eau ruisselée/hauteur d'eau précipitée) est de 0,47. La profondeur moyenne du lac du Héron est de 1,5 m (Figure 11-2) et son volume théorique est de $634\,230\text{ m}^3$. La surface du lac du Héron est conçue pour un marnage de 60 cm, qui permettrait de gérer une pluie centennale (LMCU, 2011). Le fond du lac est recouvert d'une épaisseur variable de vase et de sable reposant sur un niveau d'argile (LMCU, 2011). La chaîne des lacs reçoit 2/3 de sa charge avec des eaux pluviales tandis que le tiers restant est issu des réseaux unitaires (eaux pluviales et eaux usées). De plus, il est à noter la présence de 64 exutoires sur la chaîne des lacs dont 10 Déversoirs d'Orages (DO) et 15 ouvrages d'alimentation avec dessableur et cloison siphonée. En particulier sur le lac du Héron, il y a 15 exutoires dont au moins 5 qui amènent des eaux strictement pluviales. La localisation des exutoires n'a pas été accessible dans le rapport concernant l'étude sur le curage des bassins (LMCU, 2011).

La gestion de cet ouvrage est assurée par la Métropole Européenne de Lille (MEL), anciennement LMCU (Lille Métropole Communauté Urbaine). L'entrée de l'eau dans le lac du Héron se fait par un chenal d'alimentation, situé à l'ouest et la sortie à l'extrémité nord-est se fait par un système de relevage car le bassin est topographiquement plus bas que la rivière. Le rejet est assuré ponctuellement par deux pompes automatiques (et une troisième de secours) d'une capacité de 750 L s^{-1} chacune (Figure 11-3). Le poste de relevage et ses pompes sont précédés d'un dégrilleur et d'un dessableur (Figure 11-3 et Figure 11-4) qui servent à retenir les végétaux et déchets macroscopiques.

Bien que le rôle premier de la chaîne des lacs soit de réguler les eaux pluviales avant rejet dans La Marque, ce lieu est progressivement devenu attractif pour les citoyens (promenades, jeux, courses à pied, vélo, pêche, animations nature, ornithologie...) car il est l'un des rares grands espaces verts de la communauté urbaine de Lille.

Les différents aménagements (dont la partie classée en réserve naturelle) et la gestion des berges ont été confiés entre 2002 et 2016 à l'ENLM (Espaces Naturels Lille Métropole), qui a rejoint la MEL en avril 2016. La réserve naturelle, localisée dans la branche sud-est du bassin porte le nom de la Botte de Forest (Figure 10).

Dans le lac du Héron, le temps de résidence de l'eau a été estimé en moyenne à 3 mois (MEL, 2016). Cette valeur cache cependant des disparités ; en effet, le courant principal longe la rive sud avant de repartir vers le nord-est (Figure 11), ce qui induit par exemple une stagnation relativement longue de l'eau dans la Botte de Forest.

D'autre part, l'ENLM a pu faire des observations de la flore présente sur le lac durant le projet OPUR et a répertorié différentes plantes et algues dans les eaux de surface comme la lentille d'eau, la spyrogyre, l'enteromorpha intestinalis, le cératophylle et le potamot crépu.

Depuis 2012, le développement d'une plante aquatique invasive (Elodée de Nuttall) sur le lac a perturbé les activités du club de voile qui a dû fermer définitivement à cause de l'impossibilité de naviguer sur l'ensemble du plan d'eau. De plus, la dégradation de cette plante cause des désagréments olfactifs pour les usagers du lac et des problèmes de colmatage des grilles et des pompes de la station de relevage, ce qui a pour conséquence d'augmenter les risques d'inondation en amont.

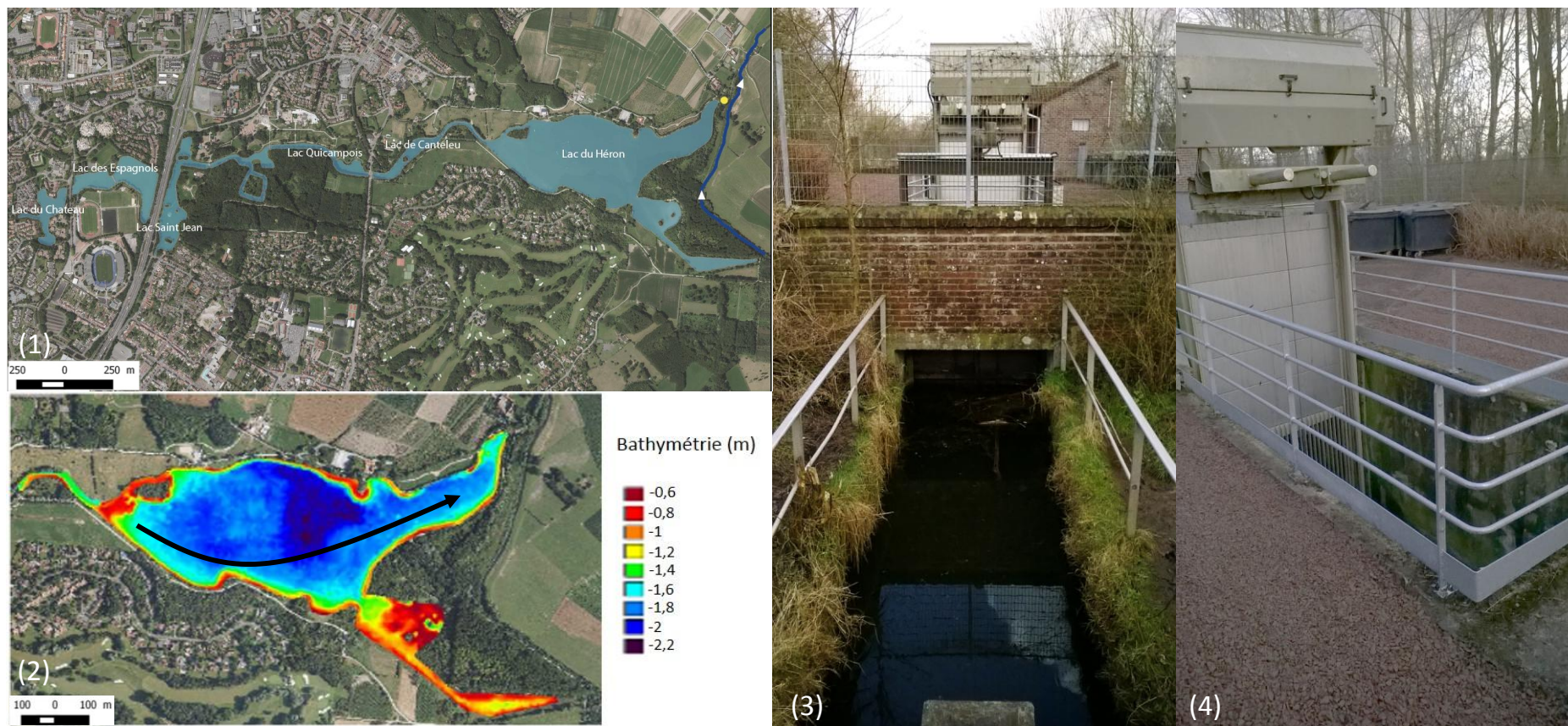


Figure 11. (1) Localisation de la chaîne des lacs à Villeneuve d'Ascq (point jaune : station de relevage) ; (2) carte bathymétrique et courant principal (flèche noire) ; (3) Entrée de la station de relevage ; (4) dégrilleur de la station de relevage.

II.2.b.ii. La station d'épuration de Villeneuve d'Ascq

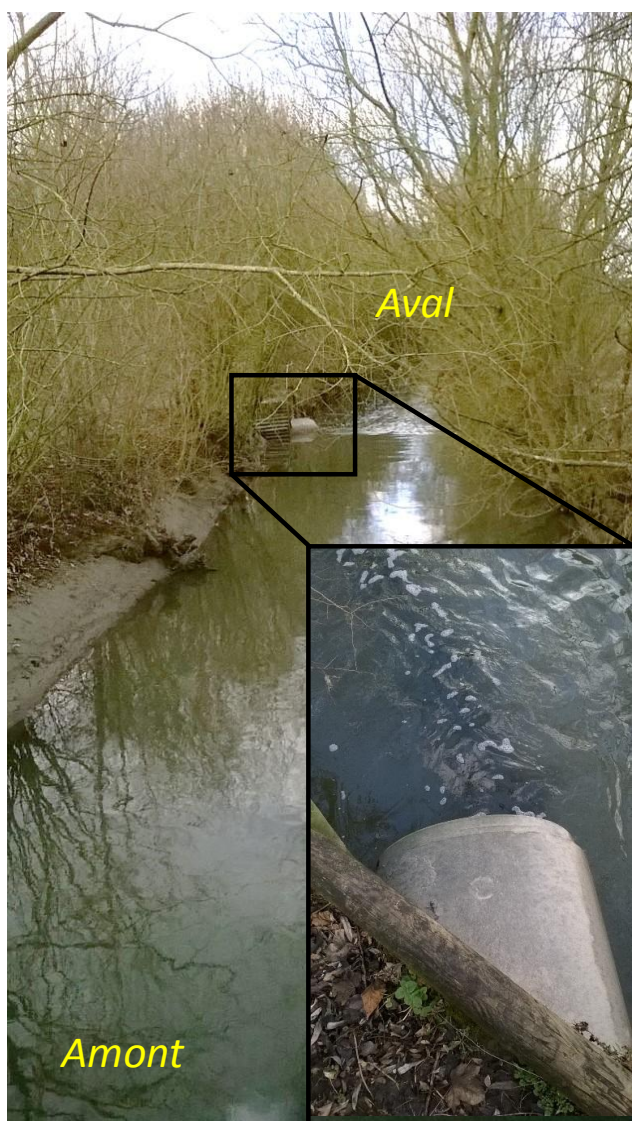


Figure 12. Vue amont du rejet de la STEU de Villeneuve d'Ascq dans La Marque.

La station d'épuration de Villeneuve d'Ascq située à proximité de Forest sur Marque et appartenant à la MEL, a été réhabilitée en 2004. Elle traite les eaux usées provenant de 17 communes alentours (Anstaing, Baisieux, Bouvines, Chérengh, Forest sur Marque, Péronne en Mélantois, Saily lez Lannoy, Sainghin en Mélantois et Tressin dans leur totalité ; et Gruson, Hem, Lesquin, Seclin, Templemars, Vendeville, Villeneuve d'Ascq et Willems partiellement), ainsi que celles d'industries (textile, d'imprimerie, chimique) et d'hôpitaux qui arrivent en tête de station. Sa capacité maximale est de 170 000 EH (capacité nominale : 150 000 EH) et l'exploitant en charge de cette station est la société VEOLIA depuis 2014. Elle traite en priorité la DBO₅, la DCO, les MES,

l'azote ainsi que le phosphore (Tableau 7).

Il existe différentes filières de traitement dans cette station : eau (prétraitement par

ajout de FeCl₃ et traitement biologique par boues activées), boues (traitement à la chaux, centrifugation et séchage), désodorisation (biofiltres de tourbes et traitement physicochimique) et déchets (traitement biologique et réception des matières de vidanges). Nous nous intéresserons ici seulement à la filière eau. Celle-ci comporte une phase de prétraitement qui consiste en un dégrillage grossier (50 mm), un poste de relevage, un dégrillage fin (10 mm), des bassins de dégraissage/déshuilage et dessablage, un traitement biologique (présence de micro-organismes consommant les substrats carbonés, phosphorés et azotés) et chimique (ajout de FeCl₃). Le traitement biologique se compose d'une zone de contact puis d'une zone d'anoxie suivies d'une zone de minéralisation par aération

séquentielle. Les effluents subissent ensuite un dégazage et sont amenés vers deux clarificateurs. Les eaux traitées sont ensuite rejetées dans le milieu récepteur : La Marque Rivière (Figure 12).

Tableau 7. Chiffres clés concernant le fonctionnement de la station d'épuration à Villeneuve d'Ascq. Moyennes annuelles des concentrations en sortie ($[X]_s$) et des rendements d'épuration des paramètres mesurés par les gestionnaires de la STEU, en 2013, 2014 et 2015. Abréviations : MES : Matières En Suspension ; DCO : Demande Chimique en Oxygène ; DBO₅ : Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours ; $N-NH_4^+$: Ammonium ; NTK : azote total Kjeldhal (azote ammoniacal + azote organique) ; NGL : Azote global ($NTK + N-NO_2^- + N-NO_3^-$) ; P_{total} : phosphore total.

Moyenne annuelle	2013		2014		2015	
	$[X]_s$ mg L ⁻¹	Epuration (%)	$[X]_s$ mg L ⁻¹	Epuration (%)	$[X]_s$ mg L ⁻¹	Epuration (%)
MES	9,6	97	7,0	98	5,9	98
DCO	22	96	16	96	16,5	97
DBO ₅	2,1	99	3,7	97	3,1	98
$N-NH_4^+$	2,0	90	3,6	91	2,2	94
NTK	3,9	79	4,2	78	2,8	77
NGL	9,7	91	9,8	88	11	94
P_{total}	0,82	88	0,90	86	0,73	88

Les rendements d'épuration en 2013, 2014 et 2015 sont compris entre 77 et 99 % selon les paramètres. Il y a un bon abattement de la DCO, de l'azote, du phosphore et des MES dans les effluents. Cependant, il est à noter que les concentrations en ammonium en sortie, en moyenne de 2,0 à 3,6 mgN L⁻¹ sont similaires aux limites de classe « médiocre » (1,6-3,9 mgN L⁻¹) définies dans la DCE en mg L⁻¹ (2-5 mgNH₄ L⁻¹). Les mêmes observations sont faites pour les teneurs en P_{total} dans les effluents qui sont en moyenne de 0,73 et 0,90 mgP L⁻¹, faisant partie de la classe d'état « médiocre » (0,5-1 mgP L⁻¹). Bien que ces limites de classe soient uniquement applicables aux cours d'eau et comparables au centile 90 %, il semblait important de les préciser car le débit de la STEU peut représenter jusqu'à 40 % en volume du débit de La Marque (cf. Chapitre V). Malgré un bon abattement, les teneurs en NH_4^+ et P_{total} restent donc élevées dans les eaux en sortie de la STEU et peuvent dégrader l'état écologique de La Marque. Cependant, il est à noter qu'au vu de la réglementation actuelle et du taux d'épuration, les gestionnaires de la STEU respectent les normes de rejet.

Par ailleurs, les gestionnaires de la STEU nous ont indiqué que 100 % des boues d'épuration ont été réutilisées pour l'épandage agricole en 2013, contre 78 % en 2014 (22 % pour le compostage produit). De plus, deux incidents ont été déclarés en 2014. Le premier a eu lieu le 14 août où la rupture du câble d'alimentation (au sein de la STEU) a entraîné un arrêt du poste de relèvement pendant 2 h. Le second est en date du 9 septembre où une dérive au niveau du traitement biologique a eu lieu jusqu'au 24 septembre.

II.3. Sites de prélèvement et stratégie d'échantillonnage

Dans le but de répondre à la problématique posée, qui est de comprendre le fonctionnement d'une rivière et d'un bassin de rétention d'eaux pluviales en milieu péri-urbain, le suivi de la qualité des masses d'eau a été réalisé à plusieurs fréquences, avec :

- un suivi basse fréquence défini par des prélèvements mensuels en 8 points, sur La Marque et le lac du Héron pendant 1 an (février 2014 à février 2015) ;
- l'installation d'une bouée instrumentée appartenant à l'Agence de l'Eau et développée par l'industriel AnHydre sur le lac du Héron, pour l'enregistrement de mesures en haute fréquence, sur la période de mars à décembre 2015 ;
- la mise en place des deux stations automatiques de l'AEAP sur La Marque pour l'enregistrement de mesures haute-fréquence pendant 1 mois à deux saisons différentes (été 2014 et printemps 2015) ;
- divers prélèvements ponctuels de sédiments le long de La Marque sur le tronçon étudié, ainsi qu'en entrée et en sortie du lac du Héron (données non présentées dans ce manuscrit) ;
- un screening des eaux et des sédiments de surface sur le lac en janvier 2015.

Par ailleurs, la pluviométrie du jour de prélèvement a été relevée (InfoClimat, station Lesquin et pluviomètre de la STEU) ainsi que la pluie cumulée sur les 48 heures précédant les missions.

Le second objectif de cette étude est d'estimer l'impact du rejet de deux ouvrages de traitements de l'eau, que sont la STEU de Villeneuve d'Ascq et le bassin d'orage (*i.e.* lac du Héron), sur la qualité de l'eau du milieu naturel récepteur, La Marque. La stratégie d'échantillonnage a donc été pensée afin d'encadrer ce système, en ayant des prélèvements en amont et en aval de ces deux rejets.

II.3.a. Sites de prélèvement basse-fréquence

Un suivi mensuel sur 1 an a commencé en février 2014. Il consiste en des prélèvements sur 8 stations (Figure 13) : 4 dans le lac du Héron (LHX) et 4 le long de La Marque Rivière (LMX).

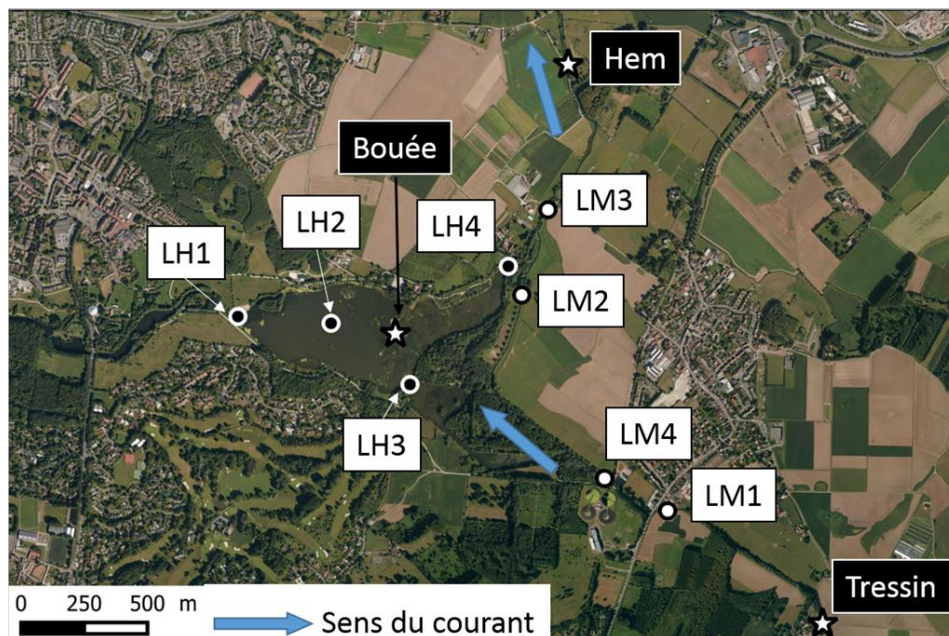


Figure 13. Localisation des stations échantillonnées lors du suivi mensuel (noir sur blanc) et lors du suivi haute-fréquence (blanc sur noir).

Les points LM1 et LM3 sont ceux qui encadrent la zone d'étude (LM3 étant la station aval). Le point LM2 est situé juste avant le rejet du lac du Héron via la station de relevage et le point LM4 correspond au rejet de la STEU de Villeneuve d'Ascq. Les points dans le lac du Héron ont été choisis suite à l'étude préliminaire des données historiques : LH1 se situe à l'entrée du lac (à la sortie du chenal d'alimentation), LH2 est localisé au milieu du lac, LH3 correspond à l'entrée de la Botte de Forest et LH4 se situe au niveau des pompes de relevage. En complément de ce suivi mensuel, une cartographie des eaux et des sédiments de surface a été conduite en janvier 2015 sur le lac du Héron (Figure 14). Il est à noter que le point situé à l'entrée du lac (n°2) a été échantillonné en triplicat afin d'estimer l'hétérogénéité spatiale des sédiments de surface.

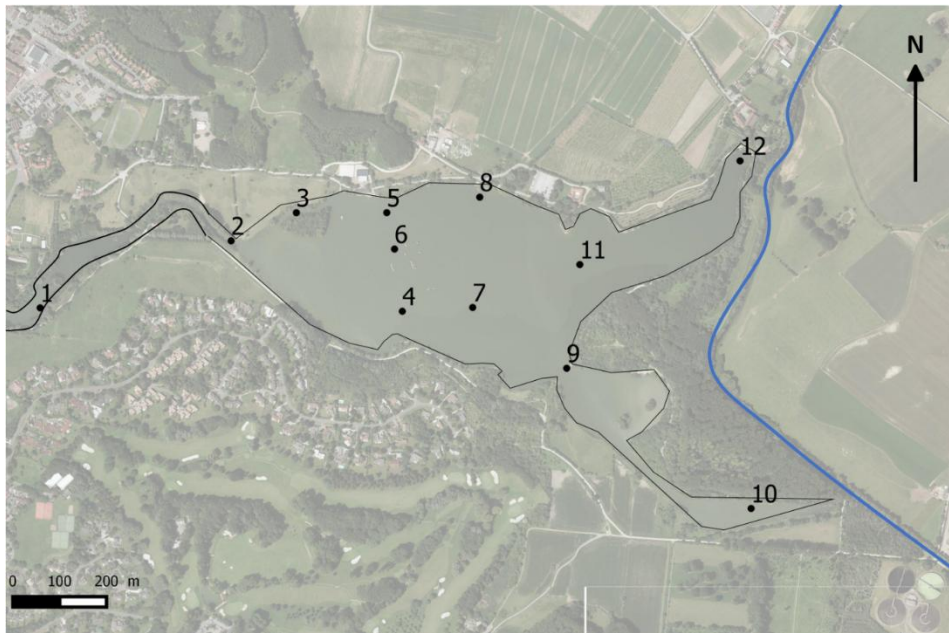


Figure 14. Points de prélèvements lors de la cartographie de janvier 2015.

II.3.b. Stations automatiques et bouée instrumentée

II.3.b.i. Stations automatiques

Les deux points retenus pour positionner les stations automatiques de l'AEAP ont été choisis d'un point de vue pratique (place disponible, source d'électricité à proximité) et utile pour l'étude, c'est-à-dire, encadrant le tronçon de La Marque Rivière qui nous intéresse (Figure 13). L'installation étaient initialement prévue aux points LM1 et LM3 mais les stations ont dû être décalées 1 mois avant leur déploiement en raison de problèmes techniques. La première station (Figure 15) a donc été positionnée à l'entrée de Tressin en amont du rejet de la STEU et la seconde a été positionnée à Hempempont, sur un site protégé de forage de la MEL, en aval du rejet du lac. L'eau est amenée à la station par une pompe immergée ($5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). Une sonde Doppler (Nivus, OCM Pro) est installée dans la rivière pour déterminer la vitesse du courant toutes les 10 minutes. Afin d'évaluer le débit, la vitesse du courant peut être multipliée par la section du cours d'eau.



Figure 15. Station automatique de l'AEAP implantée à Tressin lors du suivi de mars-avril 2015. Intérieur de la station aval (Hempempont) avec le COT-mètre, FILEAU (préleveur-filtreur), et les appareils mesurant les nutriments.

Dans chaque station, une série de sondes est utilisée pour mesurer toutes les 10 minutes la température et le pH (Yokogawa, model SC21 AGP24), la conductivité (Yokogawa, Cell X00168), l'oxygène dissous (WTW, TriOxmatic 690) et la turbidité (Metrawatt, model GTU702). Pour l'analyse des nitrates et des phosphates, l'eau est tout d'abord filtrée à 40 μm (WTW PurCon; Figure 15). Les concentrations en nitrates sont directement quantifiées par spectroscopie d'absorption moléculaire UV (WTW, model TRESCON N211), alors que les teneurs en phosphates sont mesurées par spectrophotométrie à une longueur d'onde λ à 950 nm après la formation d'un complexe jaune de vanadomolybdate. Pour la mesure des teneurs en ammonium, les systèmes sont différents entre les stations : celle positionnée en amont utilise une sonde potentiométrique (WTW, model NH 500/TC) sur eau non filtrée alors que pour celle positionnée en aval, les teneurs sont mesurées sur eau filtrée par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 630 nm après la formation d'un complexe bleu d'indophénol. Chaque appareillage est calibré deux fois par semaine par le technicien de l'AEAP, en charge de ces stations. Il veille également à l'intercalibration entre les deux stations de mesures.

Il est à noter que la station aval située à Hempempont a été également instrumentée par un préleveur-filtreur FILEAU. Ce prototype est le fruit d'une collaboration entre le LASIR et l'IUT de Lille qui a été en grande partie subventionné par l'Agence de l'Eau Artois-Picardie. Ce préleveur est équipé de 12 seringues reliées à des filtres de porosité 0,45 μm sur un plateau tournant (Figure 16). Le temps et la fréquence de prélèvement sont réglés à l'aide d'un boîtier de commandes. Les seringues pompent l'eau arrivant dans la station, par un circuit parallèle « propre » dans le but d'analyser ultérieurement les métaux présents à l'état de traces. Les

données recueillies par cet instrument n'ont pas été traitées dans le cadre de cette thèse. Cependant, elles font l'objet de la rédaction d'un article scientifique avec le Dr Pierre-Jean Superville.



Figure 16. Photo du préleveur FILEAU, installé dans la station de mesures haute-fréquence, en aval de la zone d'étude.

II.3.b.ii. Bouée instrumentée

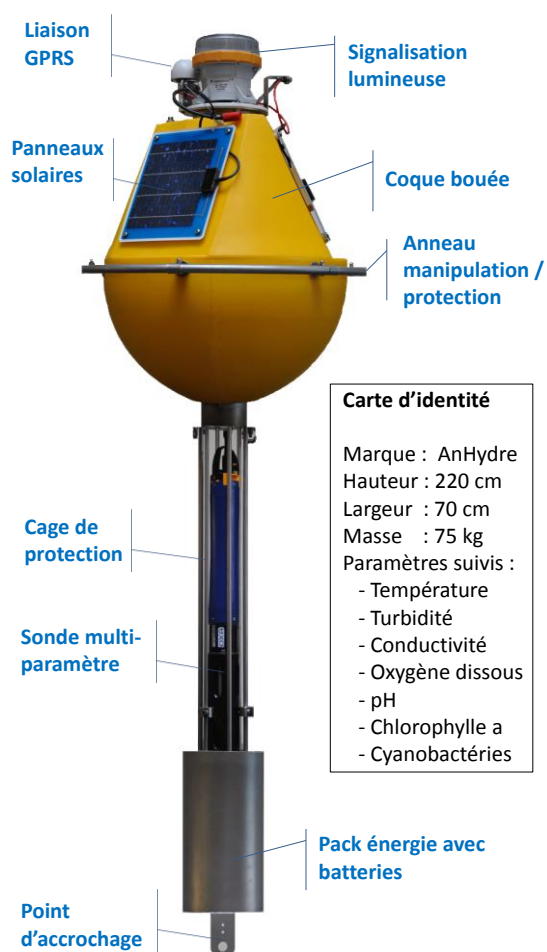


Figure 17. Bouée instrumentée acquise par l'AEAP.

La bouée acquise en 2014 par l'AEAP a été développée par la société AnHydre (Figure 17). Elle a été positionnée en 2015 à l'entrée du bras de sortie du lac (Figure 13), là où la profondeur était suffisante et l'eau la plus représentative de ce qui sera rejeté dans La Marque Rivière.

La multisonde utilisée est de type YSI-ExO et possède une connexion GPRS (General Packet Radio Service) qui permet de relayer les mesures vers un serveur. Les différents capteurs sont automatiquement reconnus par la sonde et ont été calibrés avec l'utilisation de standards à l'AEAP avant déploiement sur le lac du Héron. Les paramètres de la multisonde sont le pH (électrode combinée verre), la température (thermistance), le dioxygène dissous (capteur optique, luminescence), la turbidité (capteur optique, diffusion à 90°), la conductivité (cellule à 4 électrodes de nickel), la chlorophylle *a* et les

pigments phyco-érythrine et phyco-cyanine (capteur optique, fluorescence).

II.4. Du prélèvement aux analyses des échantillons

II.4.a. Prélèvement des eaux de surface

A chaque point de prélèvement, les techniques usuelles de prélèvements d'eau de surface ont été appliquées. En effet, la bouteille de prélèvements en Téflon® ainsi que les tubes réceptacles ont été préalablement lavés à l'acide nitrique 10% (v/v, Fisher Chemical, suprapur, 65 %) et rincés trois fois à l'eau MilliQ (18 MΩ cm) avant d'être séchés sous hotte à flux laminaire. L'eau a été directement filtrée sur le terrain (0,45 µm, acétate de cellulose, Sartorius) pour l'analyse des métaux et le COD (0,7 µm, fibre de verre, GF/F). Les tubes de prélèvements pour ce dernier paramètre (COD) sont en verre et ils ont été au préalable lavés dans des bains successifs (cf. micropolluants organiques) et carbonisés au four à 450°C afin d'éliminer toute trace de matière organique.

Les échantillons destinés à l'analyse des anions et de l'ammonium ont été filtrés au laboratoire de Ronchin (MEL) dès réception. Pour les autres analyses, le pré-traitement a été réalisé sur le terrain et les analyses faites au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR). Pour les analyses de métaux, l'eau a été acidifiée (2% v/v) avec de l'acide nitrique ultrapur (Fisher Chemical, Optima grade, 67-69 %). Les échantillons ont ensuite été conservés à l'abri de la lumière à 4°C en attendant d'être analysés.

L'eau destinée à l'analyse des contaminants organiques xénobiotiques a été prélevée dans des bouteilles en verre ambrée. Le matériel de prélèvement a été prélavé avec de l'acétone puis plongé dans deux bains successifs (détergent basique Decon90®, acide HCl 1 M), rincé à l'eau MilliQ et enfin séché à l'étuve. Après le prélèvement, les échantillons sont conservés au réfrigérateur et filtrés (0,7 µm, GF/F Whatman) dans les 24 h. Cette filtration a également permis d'évaluer la concentration en matière en suspension en reportant la masse séchée à l'étuve sur filtre après le passage d'un volume donné d'eau.

II.4.b. Mesures in situ

Les paramètres physico-chimiques tels que l'oxygène, le pH, la température et la conductivité ont été mesurés directement sur le terrain, à l'aide de sondes multi-paramètres dont les caractéristiques sont explicitées dans le Tableau 8. Chaque sonde est au préalable calibrée au

laboratoire. La sonde à oxygène est calibrée dans l'air saturé en vapeur d'eau, celle du pH est calibrée à l'aide de trois standards (pH = 4, 7 et 9) ; enfin, la sonde pour la conductivité est contrôlée à l'aide d'une solution de KCl à 0,01 M ($\sigma = 1\,410\ \mu\text{S cm}^{-1}$, 25°C).

Tableau 8. Caractéristiques des sondes de terrain.

Paramètre	Type de sonde
O ₂ (mg L ⁻¹ et %sat.)	Sonde combinée de type Clark (WTW, Oxi 340)
T (°C)	
pH (u.pH)	Electrode de mesure en verre Electrode de référence Ag/AgCl, [KCl] = 3 M
Conductivité	Electrodes en platine (WTW)

II.4.c. Analyses des eaux de surface

II.4.c.i. Carbone organique dissous

Le carbone organique dissous (COD) a été analysé à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu, TOC-V_{CSH}). Le carbone organique dosé est le NPOC (Non Purgeable Organic Carbon). L'échantillon injecté contient une part de carbone organique et une part de carbone inorganique dissous. La méthode permet d'injecter de l'acide chlorhydrique (2M) afin d'éliminer par bullage le carbone inorganique (ainsi que les composés organiques volatils). La solution subit ensuite une combustion dans un four à 680°C avec un catalyseur à base de platine afin de transformer le COD en CO₂ pour le dosage. La concentration en CO₂ détectée dans une cellule infrarouge est proportionnelle à la surface intégrée du pic et permet d'estimer la concentration en COD contenue initialement dans l'échantillon après étalonnage.

II.4.c.ii. Eléments majeurs et traces métalliques

Les éléments Ca, K, Mg et Na sont dits majeurs car ils sont présents à des concentrations de l'ordre du mg L⁻¹. Leurs concentrations sont déterminées par un spectromètre d'émission atomique (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, type Vista Pro Axial View, Varian). Les éléments traces métalliques (comme Cu, Pb, Zn) ont des teneurs proches du $\mu\text{g L}^{-1}$ et ne peuvent être dosés par ICP-AES. Ils sont alors analysés par un spectromètre de masse (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ThermoElemental X7). Chaque analyse a été contrôlée à l'aide d'eau de rivière certifiée (SRLS-4) et les résultats sont proches des valeurs de référence (< 10 % d'écart). La série d'analyse est contrôlée tous les 5 échantillons par un standard de la gamme étalon afin de corriger la dérive de l'appareil. Par ailleurs à chaque mission mensuelle, un blanc de terrain a été analysé afin d'écarter des tubes de prélèvement potentiellement pollués.

Principe de mesure par ICP-AES

L'échantillon arrive tout d'abord dans une chambre de nébulisation à l'aide d'une pompe péristaltique pour former un aérosol dont seulement quelques pourcents seront introduits dans une torche à plasma. Au sein de cette torche est généré un plasma d'argon (6 000-10 000 K) qui permet l'atomisation de l'échantillon et l'excitation thermique des électrons périphériques. Leur retour à l'état fondamental induit l'émission d'un rayonnement lumineux à une ou plusieurs longueurs d'onde spécifiques de l'élément et l'intensité lumineuse détectée est directement proportionnelle à la quantité d'ions métalliques présente en solution. Le détecteur utilisé est un dispositif à couplage de charges (CCD). Toutes les longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément sélectionnées sont ainsi détectées simultanément grâce à une combinaison réseau-prisme. La gamme de concentrations des étalons est préparée à partir de solution élémentaire à 1 g L^{-1} .

Principe de mesure par ICP-MS

Comme pour l'ICP-AES, l'échantillon arrive dans un plasma d'argon après nébulisation. Une partie des ions formés dans le plasma parvient au détecteur de masse après le passage au travers deux cônes, en nickel ou platine. Ce système permet la transition entre la torche qui est à pression atmosphérique et le spectromètre de masse dont la pression est de l'ordre de 10^{-5} Pa. Avant l'entrée dans le filtre de masse, le faisceau d'ions est focalisé par un ensemble de lentilles électrostatiques. Les ions sont ensuite séparés selon leur rapport $\frac{\text{masse}}{\text{charge}}$ au moyen ici d'un quadripôle. Le détecteur compte le nombre d'ions sortant du quadripôle en amplifiant le signal et le logiciel les retranscrit en concentration par l'utilisation d'une gamme de calibration. Cette dernière est réalisée à partir d'une solution mère multi-élémentaire à 1 g L^{-1} .

Il existe deux types d'interférences en ICP-MS : les interférences non spectroscopiques et les interférences spectrales ou spectroscopiques. Les interférences non spectroscopiques résultent essentiellement des effets de matrice et sont généralement gérées au moyen d'un étalon interne. En ce qui concerne les interférences spectrales, le rapport $\frac{\text{masse}}{\text{charge}}$ d'un isotope de l'analyte peut être confondu avec celui d'un isotope d'un autre élément (interférence isobarique), d'édifices ioniques polyatomiques et d'ions doublement chargés. Dans le cas d'éléments multi-isotopiques, une solution face aux interférences consiste à utiliser un autre isotope, libre d'interférents. L'alternative la plus couramment utilisée est de travailler avec des cellules de collisions (ou dans certains cas, de réactions) pour freiner, voire détruire les

édifices polyatomiques interférant. Le gaz utilisé est généralement non-réactif (*e.g.* He, Ar, Xe) et dissocie l'ion interférent par simple collision. Dans le cas de l'utilisation de cellules de réactions, les gaz réactionnels sont plus spécifiques (H_2 , NH_3 , CH_4 ...) et donc susceptibles de réagir avec un ion plutôt qu'un autre (déplacement de masse ou suppression de charge).

Dans notre cas, une chambre de collision de type CCT (Collision Cell Technology) a été utilisée avec un mélange d'hélium (environ 3.5 mL min^{-1}) et de dihydrogène (environ 0.5 mL min^{-1}). Les isotopes utilisés sont : ^{65}Cu (exemple interférences : $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+ \text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}^+$, $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+ \text{H}^+$), ^{208}Pb (peu interféré), ^{66}Zn (exemple interférences : $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{34}\text{S}^+ \dots$).

II.4.c.iii. Anions et ammonium

Les anions et l'ammonium ont été analysés par chromatographie ionique au laboratoire de la MEL à Ronchin, à l'aide d'un protocole standard accrédité COFRAC (Comité français d'accréditation). Cette méthode est basée sur le temps de rétention caractéristique d'un ion à travers une colonne spécifique et d'une détection conductimétrique.

L'analyse des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) a été réalisée à l'aide d'une chromatographie ionique ThermoFisher ICS-5000, composée d'une colonne anionique AS20 4x250 mm et d'une pré-colonne de type AG20 4x50 mm. La phase mobile est constituée d'hydroxyde de potassium.

L'ammonium (NH_4^+) est analysé sur un appareil ThermoFisher ICS1100, où la colonne cationique est de type ThermoFisher CS16 3x250 mm et la pré-colonne de type CG16 3x50 mm. La phase mobile est constituée d'acide méthanesulfonique.

II.4.c.iv. Analyse de micropolluants organiques

Extraction par Séparation sur Phase Solide (SPE)

Avant de procéder à l'extraction des composés organiques, l'eau filtrée a été dopée avec un standard interne, le pentachloronitrobenzène pour contrôler l'efficacité de la procédure à $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$. L'Extraction sur Phase Solide (SPE) est réalisée en utilisant des cartouches BondElut Plexa (200 mg, 6 mL Agilent Technologies), préalablement conditionnées par l'ajout successif de 5 mL d'acétate d'éthyle, 5 mL de méthanol et 10 mL d'eau MilliQ. Au minimum 750 mL de solution filtrée sont passés au travers des cartouches à un débit d'environ 1 mL min^{-1} . Les cartouches sont ensuite rincées avec 5 mL d'eau MilliQ et séchées sous flux d'azote. Les composés sont par la suite élués de la cartouche par ajouts de 6 mL d'acétate

d'éthyle puis de 6 mL de méthanol et le volume est ensuite pré-concentré à 500 µL par évaporation (Rotavap).

Dosage par GC-MS

Les extraits sont analysés par GC-MS (Gaz Chromatography-Mass Spectrometry), qui est une chromatographie en phase gazeuse (ThermoScientific Trace 1300) couplée à un spectromètre de masse quadripôle (ThermoScientific ISQ-LT). La colonne de garde est composée d'un verre de silice désactivé (5 m de longueur, 0,25 mm de diamètre) et la colonne capillaire également en verre de silice a pour caractéristique d'être semi-polaire (TraceGold 35-MS, ThermoScientific, 60 m de longueur, 0,25 mm de largeur). Le gaz vecteur est de l'hélium maintenu à flux constant d'1 mL min⁻¹. La température du four de la chromatographie a été programmée comme suit : (i) montée de 80°C (stabilisation pendant 1,5 min) à 200°C par pas de 15°C par minute ; (ii) montée à 280°C par pas de 6°C par minute ; et (iii) atteinte de 290°C par pas de 4°C par minute et stabilisation pendant 10 minutes. Les échantillons sont injectés en mode « splitless » à 280°C. L'identification de chaque composé se déduit de leur temps de rétention et du spectre de masse de l'étalon correspondant, acquis quant à lui en mode « full scan ». La quantification est réalisée en mode « Selected-Ion Monitoring » (SIM) et les réponses sont corrigées par le standard interne. Les composés quantifiés sont la caféine et la carbamazépine. Par ailleurs, les résultats potentiellement pollués ont été écartés de notre base de données. A noter pour finir que pour éviter des répétitions dans le manuscrit, Les méthodes sont décrites plus en détail dans la publication (à soumettre) du Chapitre IV dans la partie IV.1.b.iii.

II.4.d. Sédiment

II.4.d.i. Prélèvement et prétraitement

Au cours du projet OPUR et de ma thèse, plusieurs campagnes sédimentaires ont été réalisées dans La Marque, le lac et son chenal d'alimentation. Dans la rivière, les échantillonnages ont été délicats car les sédiments (quand ils étaient présents) étaient très hétérogènes d'un point de vue de leur nature mais aussi spatialement. Ceci rend alors discutable la représentativité des échantillons. Dans le lac, certaines carottes ont été découpées tous les deux centimètres sous azote pour mettre en évidence des contaminations historiques et comprendre les mécanismes diagénétiques, notamment la sulfuration des sédiments et la mobilité des éléments métalliques, en lien avec la matière organique. Cependant, ces aspects ne seront pas abordés

dans ce manuscrit. Nous présenterons ici uniquement la campagne de screening de janvier 2015 sur le lac du Héron. Pour ce faire, 12 carottes ont été prélevées sur deux jours pour cartographier le fond du lac, à l'aide d'un carottier manuel, utilisé à bord d'une barque. Seuls les 2 premiers centimètres ont été conservés pour cette étude. Les sédiments destinés à l'analyse des ETM sont insérés dans des sachets plastiques. Ceux permettant l'analyse des micropolluants organiques sont placés dans des barquettes en aluminium préalablement calcinées. De retour au laboratoire, les échantillons ont été séchés sous une hotte à flux laminaire et broyés dans un mortier en agate.

II.4.d.ii. Caractérisation du contenu métallifère

Pour évaluer le contenu en ETM dans les sédiments (ici : Al, Cd, Cu, Pb et Zn), une attaque totale a été entreprise selon le protocole de Prygiel (2013). Pour cela, 200 mg de sédiment sec et tamisé (<63 μm) ont été mis au contact avec 5 mL d'acide nitrique (HNO_3 ; 65% *suprapur*) et 10 mL d'acide fluorhydrique (HF ; 48%). Les tubes fermés ont été chauffés pendant 48 h à 140°C, afin de mettre en solution les métaux portés par les carbonates, certains oxydes et sulfures, les silicates et les aluminosilicates. Une étape d'évaporation à sec a ensuite été réalisée précédant la phase de reprise de l'échantillon. Celle-ci a consisté en l'ajout de 6 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 37 %) et 2 mL d'acide nitrique (HNO_3 , 65 %). Le mélange a de nouveau été chauffé à 120°C pendant 24 h. Cette étape a permis la solubilisation des métaux portés par le reste des oxydes, sulfures et matière organique réfractaires. S'en est suivi une évaporation partielle puis un ajout de 10 mL d'eau MilliQ. Un dernier chauffage à 100°C pendant 2 h a été réalisé avant filtration sur membrane en acétate de cellulose (0,45 μm). Les extraits ont été dans un premier temps analysés par ICP-OES puis ICP-MS si les concentrations pour certains éléments n'étaient pas détectées, notamment pour le cadmium. Pour chaque série d'attaque, des blancs et des sédiments certifiés (PACS3 et MESS3) ont été ajoutés afin de s'assurer de la qualité des résultats (Tableau 9).

Tableau 9. Contrôle qualité de la minéralisation des sédiments de surface du lac du Héron en Al, Cu, Pb et Zn, par l'utilisation de sédiments de référence PACS3 et MESS3.

Contrôle qualité de la minéralisation des sédiments de surface		Al g 100g	Cu mg kg ⁻¹	Pb mg kg ⁻¹	Zn mg kg ⁻¹
PACS3 Sédiment marin pollué	Valeur certifiée	6,6	326	188	376
	Valeur mesurée	5,9	254	161	355
	Justesse (%)	11	22	14	6,3
MESS3 Sédiment marin pollué	Valeur certifiée	8,6	34	21	159
	Valeur mesurée	7,9	28	18	141
	Justesse (%)	8,0	18	17	11

Pour les deux sédiments de référence, le calcul de la justesse donne des valeurs inférieures à 20 % excepté pour le Cu extrait du PACS3. Par ailleurs, les quelques sédiments attaqués en triplicat ont donné des valeurs de précision inférieures à 4 %. Ces données permettent donc de valider notre procédure d'extraction.

II.4.d.iii. Caractérisation du contenu en HAPs et PCB

Les sédiments de surface conservés dans des boîtes en aluminium ont été transférés au Département Génie Civil Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, où le traitement des échantillons a été réalisé par le Dr Angel Belles pour quantifier les HAPs et les PCB (PolyChloroBiphényles). Comme précédemment pour la CAF et la CBZ, les méthodes sont décrites en détail dans la publication à soumettre du Chapitre IV dans la section « Supporting information, SI-3 et SI-4 ».

II.5. Conclusions

Ce chapitre a permis de décrire la stratégie d'échantillonnage mise en place pour le suivi de La Marque et du lac du Héron, ainsi que la présentation des paramètres retenus et leurs analyses. Au vu du nombre de résultats acquis, dans certains cas, des outils statistiques (notamment la toolbox PCA du logiciel Matlab, les fonctions d'Excel et le logiciel CorrData) ont été utilisés pour traiter correctement les données ou simplement confirmer des tendances « visuelles ». Ces outils seront présentés au cours des chapitres suivants, au fur et à mesure des traitements de données pour éviter d'éventuelles redondances liées à la présence des deux publications.

Si comme nous le verrons, les résultats obtenus ont permis de bien décrire nos systèmes (voir Chapitres III, IV et V), il n'en reste pas moins que notre retour d'expérience en lien direct avec le Chapitre II permet aussi de proposer des pistes d'améliorations pour les futures études en rivière.

La première grande difficulté que nous avons réussi à contourner est l'emplacement des stations de mesure et l'organisation des campagnes. Par exemple, malgré des repérages préliminaires, les stations automatiques n'ont finalement pas pu être placées aux points LM1 et LM3. Les retards dans le déploiement de la bouée instrumentée ont aussi été un point faible de ces suivis car les mesures ont été réalisées 1 an après le suivi mensuel.

La deuxième difficulté a été de mener un suivi sur les compartiments eau et sédiment simultanément. En effet, bien que ma thèse entre dans le cadre du projet OPUR qui est multi-partenarial, il aurait été essentiel d'étudier de façon plus approfondie la partie sédiment (et MES) avec un deuxième doctorant. En son absence, le volet sédiment, qui est pourtant important lorsque l'on s'intéresse à des masses d'eau de faible profondeur (40-300 cm) est resté très sous-dimensionné.

Enfin, la troisième grande difficulté dans un contexte de contamination multi-source a été le choix des traceurs puis la disponibilité et les performances des appareillages. En effet, la littérature actuelle propose régulièrement de nouvelles substances qui peuvent servir de traceurs pour une pression donnée et les partenariats analytiques (si la technique n'est pas opérationnelle au laboratoire) ne sont pas toujours évidents car il existe généralement des phases d'optimisation et de validation qui ne s'accordent pas toujours avec le temps d'une

thèse de doctorat (sans évoquer les contraintes budgétaires). Cet aspect sera donc également à améliorer pour les études futures.

Chapitre III – Evaluation de la qualité de l'eau d'un cours d'eau en milieu péri-urbain

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur le point amont de notre site d'étude (LM1), en zone péri-urbaine. La première partie est constituée d'un article publié dans la revue *Environmental Science : Processes and Impacts* et porte sur le fonctionnement de La Marque Rivière. Le contenu et l'évolution des paramètres physico-chimiques et des éléments nutritifs y sont étudiés grâce au suivi mensuel en basse-fréquence et aux suivis en haute-fréquence réalisés en périodes estivale et printanière. Dans une seconde partie, le contenu et l'évolution des micropolluants métalliques (Cu, Pb et Zn) et organiques (CAF, CBZ) dissous dans La Marque sont présentés lors du suivi mensuel de 2014.

III.1. Paramètres physico-chimiques et éléments nutritifs

Environmental
Science
Processes & Impacts



PAPER

[View Article Online](#)
[View Journal](#)



Cite this: DOI: 10.1039/c5em00659g

Water quality assessment of a small peri-urban river using low and high frequency monitoring†

A. Ivanovsky,^a J. Criquet,^a D. Dumoulin,^a C. Alary,^b J. Prygiel,^{a,c} L. Duponchel^a and G. Billon^{*a}

The biogeochemical behavior of small rivers that pass through suburban areas are difficult to understand because of the multi-origin inputs that can modify their behavior. In this context, a monitoring strategy has been designed for the Marque River, located in Lille Metropolitan area of northern France, that includes both low-frequency monitoring over a multi-year period (monthly sampling) and high frequency monitoring (measurements every 10 minutes) in spring and summer. Several environmental and chemical parameters are measured including rainfall events,

river flow, temperature, dissolved oxygen, turbidity, conductivity, nutritive salts and dissolved organic matter. Our results from the Marque River show that: (i) it is impacted by both urban and agricultural inputs, and as a consequence, the concentrations of phosphate and inorganic nitrogen have degraded the water quality; (ii) the classic photosynthetic/respiration processes are disrupted by the inputs of organic matter and nutritive salts; (iii) during dry periods, the urban sewage inputs (treated or not) are more important during the day, as indicated by higher river flows and maximal concentrations of ammonium; (iv) phosphate concentrations depend on oxygen contents in the river; (v) high nutrient concentrations result in eutrophication of the Marque River with lower pH and oxygen concentrations in summer. During rainfalls, additional inputs of ammonium, biodegradable organic matter as well as sediment resuspension result in anoxic events; and finally (vi) concentrations of nitrate are globally constant over the year, except in winter when higher inputs can be recorded. Having better identified the processes responsible for the observed water quality, a more informed remediation effort can be put forward to move this suburban river to a good status of water quality.

Keywords: river, high frequency monitoring, biogeochemistry, nutrients, eutrophication, urban inputs.

III.1.a. Introduction

The European Water Framework Directive (WFD: 2000/60/EC) aims at improving the status of all categories of water bodies. The main objectives of this policy are to preserve and restore a good status to water bodies in member states for 2015 or 2021 and 2027 in cases where the deterioration of the water quality has been observed. For that purpose, environmental quality standards have been established by the directives 2008/105/EC, and 2013/39/UE for the chemical status of water. Moreover, national governments have to develop and implement environmental quality standards and quality grids for maintaining a healthy ecological status of these water bodies (French decrees of 27/07/15 and 07/08/15). They must also develop strategies of water monitoring to identify the main risk factors of not achieving the good status and then undertake remediation actions.

Before any restoration process can be begin, there must first be surveillance monitoring to assess the general status for each type of waterbody, to understand how the aquatic systems function,

and to identify any pressures and impacts. Following the WFD, different surveillance monitoring networks were created in 2007 in France. Following the initial surveillance monitoring, an operational monitoring network is used for waterbodies at risk of not achieving good status. An additional monitoring network controls protected areas, and finally, an investigative monitoring network looks at waterbodies for which factors responsible for the degraded status remain unknown.

In France, six Water Agencies (FWA) are in charge of the chemical and ecological surveillance of selected sites chosen in agreement with the European Commission. This monitoring is achieved by monthly (WFD monitoring) or bimonthly analysis. In urban areas, the growing population increases the anthropogenic pressures (Álvarez-Cabria et al., 2016; Islam et al., 2014; Su et al., 2013; Srebotnjak et al., 2012; Harrison et al., 2005; Roy et al., 1999; Meybeck et Helmer, 1989) on the rivers flowing through these areas. These pressures are sometimes complex and it is therefore difficult to clearly identify sources of pollution because of the ubiquitous nature of some species like ammonium and phosphates (Causse et al., 2015) and also to propose specific measures of restoration. For these aquatic systems, local authorities try to deploy more targeted monitoring strategies.

High frequency monitoring studies have demonstrated their capacity to better describe the behavior of rivers (Halliday et al., 2015; Prygiel et al., 2015; Superville et al., 2015; Bieroza et al., 2014; Boënné et al., 2014; Halliday et al., 2014; Superville et al., 2014; Bowes et al., 2012; Cassidy and Jordan, 2011; Superville et al., 2011; Rozemeijer et al., 2010; Palmer-Felgate et al., 2008; Jordan et al., 2005) compared to conventional grab sampling monitoring. The benefits of high-frequency monitoring include the ability to distinguish between point-source and non-point-source contaminants (Halliday et al. 2015); diurnal nutrient inputs from sewage water (Halliday et al., 2014), or impact of heavy rain events (Boënné et al., 2014). while grab sampling is useful in providing general trends (Halliday et al., 2012; Kirchner et al., 2004) (*e.g.* seasonal) or in highlighting global effects due to long term changes (Bieroza et al., 2014; Bowes et al., 2012; Kirchner et al., 2004) (climate change, restoration measures etc), high frequency monitoring allows for the understanding of the main biogeochemical processes and the evolution of the water quality at daily scale (Boënné et al., 2014), especially during extreme short events like floods (Bieroza et al., 2014; Bowes et al., 2009; Kirchner et al., 2004).

This paper is focused on the general biogeochemical behavior of a small river (The Marque River in northern France) which runs through a suburban area. This study takes into account several key physico-chemical parameters, such as oxygen, pH and nutrients. Historical data over a 5-year period, low-frequency monitoring over 1 year (1 sampling per month), and high frequency monitoring over 2 months (measurements every 10 min) have been carefully analyzed with statistical tools. We investigate the potential of a high frequency monitoring strategy to better characterize the dynamic behavior of aquatic systems because events at a daily scale (*e.g.* heavy rain, wastewater discharge) can result in variations that are as significant as seasonal ones.

III.1.b. Material and methods

III.1.b.i. Setting of the Marque River and the study area

The Marque River is 32 km long and has a corresponding watershed of 135 km² (Banque Hydro, accessed 2015). It belongs to the Marque-Deûle catchment, which has a surface area of 1120 km² with a high population density (1,400,000 inhabitants in 2008) corresponding to 1,320 inhabitants per km². The Marque floodplain is composed of clayey alluvium that overlies limestone and a series of alternating clay and sandstone beds. The average rainfall is high; about 700 mm per year (Ibert et al., 2015). The Marque River catchment is divided into two main parts: the upper catchment is suburban and characterized by intensive agricultural land use and some wetlands, whereas the lower part incorporates the east side of the large Lille metropolis. Almost 70% of the watershed is occupied by agricultural land and 25% by artificial surfaces (Figure 18). The average flow determined at Bouvines (Lambert II; X = 660016 m; Y = 2620839 m) over the ten last years (N = 111 measurements) is equal to 0.62 m³ s⁻¹ [Coefficient of Variation (CV) of 67%]. The monitoring site of this study, located in Tressin (Lambert II; X = 660973.6 m; Y = 2626005.5 m), has been placed along the outskirts of the suburban area and is located very close (~600 m) to the station used by the FWA at Forest-sur-Marque (Lambert II; X = 660286.7 m; Y = 2626452.4 m) for its historical monitoring.

III.1.b.ii. Historical data provided by external institutions

Historical data from 2007 to 2012 were obtained from the monitoring undertaken by the local FWA Artois-Picardie at Forest-sur-Marque. The grab samples were taken monthly in 2007 and 2008 and bimonthly from 2009 to 2012. All analyses were performed by an accredited laboratory

and approved by the French Ministry of Ecology for the WFD implementation. The monitored parameters were the water temperature, rainfall (in mm), river flow, Suspended Particulate Matter (SPM), dissolved oxygen, conductivity, Dissolved Organic Carbon (DOC), and the following species: NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} and NH_4^+ .

The averaged rainfall between the data recorded in Forest-sur-Marque and at the meteorological station of Lesquin (InfoClimat, accessed 2016) was used for the analysis of both the historical and the low-frequency data. As for the river flow, data collected by the DREAL (French national agency of environment and land development) represent the average daily flow at Bouvines (located approximately 6 km upstream the study area).

III.1.b.iii. Water sampling and analysis

Low-frequency monitoring

Monthly monitoring based on grab sampling was performed from February 2014 to February 2015. Physicochemical parameters (temperature, dissolved oxygen, conductivity and pH) were recorded *in situ* using a Multiprobe (WTW). Note, however, that measurements at low temperature ($< 5^\circ\text{C}$) of dissolved oxygen by amperometric sensors (Näykki et al., 2013) and also pH (Barron et al., 2006) can be inaccurate. This could especially increase the discrepancy for the winter season (*i.e.* January for which the temperature was equal to 5°C). Perfluoroalkoxy bottles, previously washed and rinsed thoroughly with ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), were used for water grab sampling. Samples were immediately filtered on site ($0.45 \mu\text{m}$, cellulose acetate, Sartorius). Anions (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) and ammonium (NH_4^+) were analyzed by ion chromatography (Thermo Fisher ICS-5000 with conductimetric detection). Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations were determined using a TOC-meter (Shimadzu, TOC-VCSH). The amount of SPM in raw samples was determined by the filtration of 1L of water followed by the weighting of the filters after drying at 105°C for 24 hours.

High-frequency monitoring

High frequency monitoring (every 10 minutes) was performed during two periods: in summer 2014 (from June 23rd to July 24th 2014) and in spring 2015 (from March 20th 2015 to April 20th 2015). The monitoring was carried out using a mobile monitoring station supplied with river water by a centrifuged immersed pump ($\sim 15 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$). A Doppler sensor (Nivus, OCMPPro) was installed to record the flow velocity every ten minutes. Velocity was then multiplied by the cross-

sectional area of the channel to determine the river flow. At the monitoring station, a series of sensors allowed for the measurement of temperature and pH (Yokogawa, model SC21 AGP24), conductivity (Yokogawa, Cell X00168), oxygen (WTW, TriOxmatic 690), turbidity (Metrawatt, model GTU702) and ammonium (WTW, model NH 500/TC). The water was filtered at 40 μm (WTW PurCon) for nitrate and phosphate analyses. Nitrate concentrations were directly quantified by UV molecular absorption spectroscopy (WTW, model TRESCON N211), whereas phosphate concentrations were measured by spectrophotometry at $\lambda = 950 \text{ nm}$ after the formation of a yellow vanadomolybdate complex (Rodier et al., 2009). For these two latter parameters, note further that the measuring systems were not based on sensors.

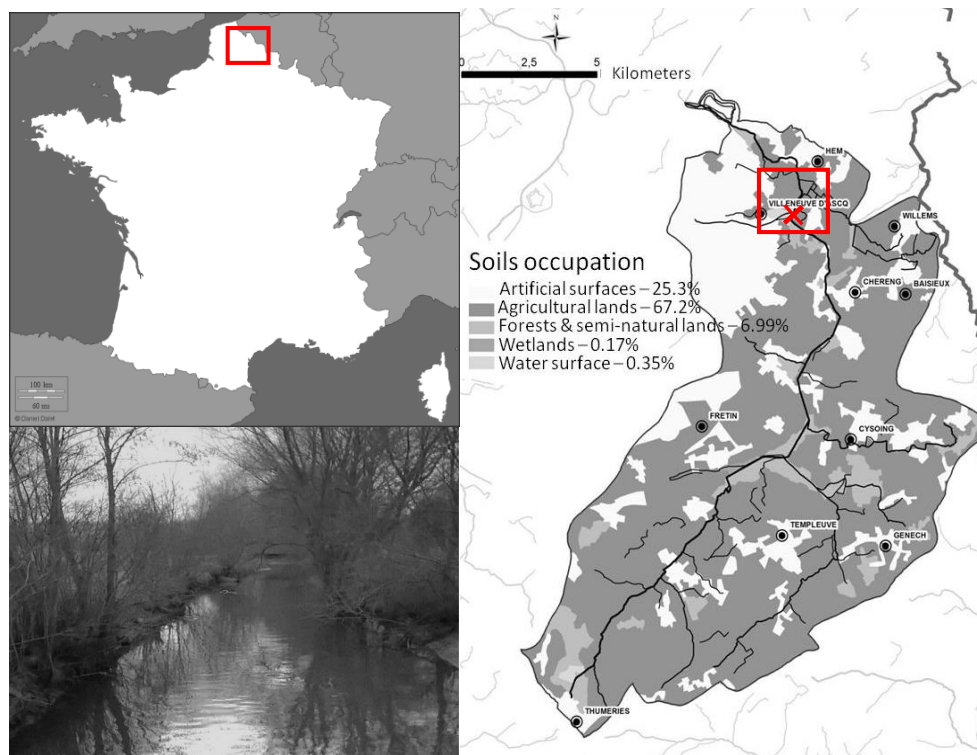


Figure 18. Location of the study area (land-use classification obtained from Corine Land Cover, IGN Scan 100, FWA Artois-Picardie, 2015).

III.1.b.iv. Statistical analysis

Pearson correlation coefficients (R) have been calculated on historical data ($p = 0.05$ and $R_{\text{critical}} = 0.29$), monthly monitoring data ($p = 0.05$ and $R_{\text{critical}} = 0.58$) and high frequency monitoring data ($p = 0.05$ and $R_{\text{critical}} = 0.58$) in order to highlight links between parameters.

Principal Component Analysis (PCA) was used to process the data collected during high frequency monitoring using the Eigenvector PLS toolbox (Eigenvector Research Inc.,

Wenatchee, WA, USA) in the MATLAB environment, version 8.0 (The MathWorks, Natick, MA, USA). A description of the main features of this multi-variate analysis is presented in Ballabio (2015). Before PCA calculations, the so-called autoscale pre-treatment was performed on the data. It corresponds to the subtraction of the mean divided by the standard deviation. Moreover, samples with missing values were systematically excluded from the data. In our case, only the 2 first components of the PCA were really used because the remaining components did not exhibit particular structures and are interpreted to be largely noise variance.

III.1.c. Results and discussion

III.1.c.i. Overview of the river behavior

Water flow — During the monthly monitoring performed in 2014-2015, the average river flow was $0.80 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (with an annual rainfall of 808 mm) and was higher than the average flow between 2007 and 2012 ($0.55 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) with a mean annual rainfall of 748 mm. The annual trend of the flow curve (Figure 21) is characterized by maximal river flow during winter (from November to March with values reaching approximately $1.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) and minimal flows in April and September (around $0.3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). In June and July, a secondary maximum is generally observed and in the case of 2014-2015, the flow was the highest of the year with $1.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Several types of weather conditions occurred during the high frequency monitoring campaigns. Dry periods were characterized by no rain events and low river flows (June 23-27th 2014, July 1st-5th 2014, July 12th-24th 2014 (Figure 19), March 20th-23th 2015 and in April 2015 (Figure 20). Conversely, particularly heavy rain events occurred on June 27th and July 6th 2014 (13.6 mm and 17.8 mm respectively, Figure 19) and a prolonged wet period occurred from March 26th to April 5th 2015 (58.2 mm of cumulative rainfall during 13 days, Figure 20). The river flow was very reactive to rainstorms compared to other rivers flowing in the Artois-Picardie basin (<http://www.eau-artois-picardie.fr/>). Indeed, the rainstorm at the end of June 2014 led to a rapid increase in flow rate by a factor of 3 within 24 hours. This indicates that: (i) numerous storage water basin overflows and outlets are directly connected to the river as observed in the field (Halliday et al., 2015; Nicolau et al., 2012) and (ii) the watershed is significantly well drained, despite its low slope. It also means that the surrounding pollutants deposited on surfaces (roads, fields...) during dry periods and present in stormwater can be at least partly be washed in quickly into the river during rainstorms, probably impacting the water quality (Gosset et al., 2016; Zgheib

et al., 2012; Zgheib et al., 2011). Based on the water level data, the pattern generally shows a slight decrease during the night and an increase throughout the day. This pattern is particularly clear during the dry periods (*e.g.* from 23th to 26th June 2014, see Figure 19) and is most likely linked to human activities during the day that result in higher wastewater discharge, as already evidenced previously (Halliday et al., 2015).

Temperature — The average water temperature over 2007-2012 was 12°C with the maximum and minimum values recorded in August 2009 (22°C) and February 2012 (0.9°C). This high contrast of temperature between winter and summer suggests that the groundwater is the main input for the river and implies that the river should be very sensitive to external inputs from soil leaching (Simmons et al., 2015; Mayer, 2012; Heath, 1983). As a comparison, the Selle River, located in the same region as the Marque River (comparable length of approximately 30 km) is primarily fed by the groundwater. In this case, the temperature amplitude over one year was 40% lower than for the Marque River (over the 2007-2012 period).

Conductivity — Conductivity values (average over 2007-2012: 966 $\mu\text{S cm}^{-1}$) are high in comparison with other rivers in the Artois-Picardie basin (*e.g.*: 527 $\mu\text{S cm}^{-1}$ for the Helpe and 710 $\mu\text{S cm}^{-1}$ for the Hogueau Rivers, which belong to the same river typology). The high conductivity in the Marque River results from a combination of three factors: (i) the presence of an important fraction of easily soluble limestone bedrock (Halliday et al., 2015; Halliday et al., 2014), (ii) anthropogenic inputs (*e.g.* the annual mean conductivity of the outflow at the Villeneuve d'Ascq WWTP is 986 $\mu\text{S cm}^{-1}$); and (iii) a possible contribution of groundwater in the vicinity (average of 1200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ from waters sampled in 9 piezometers located close to the river, personal data). Variations in conductivity seem to be linked mostly to rainstorms involving the dilution of dissolved salts (Pu et al., 2011; Diéguez-Villar et al., 2002; Roy et al., 1999) as observed in July and August 2014. This dilution effect occurs within a following few hours following the rain, as indicated by the high frequency monitoring (Figure 19, Figure 20). The return to background conductivity levels occurred between a few days to as much as to 1-2 weeks afterwards, depending on the intensity and the duration of the rainstorm. These trends strengthen the fact that the drainage of the watershed is rapid since the rain water has no time to be enriched by dissolved salts (Halliday et al., 2014; Gaspéri et al., 2012), in comparison to the local groundwater. It also suggests that the supply fraction of groundwater to the Marque River is likely more limited compared to that of rain water during wet periods.

SPM and turbidity — SPM concentrations were highly variable over the 2007-2012 period (with an average value of 27 mg L^{-1} and a variation coefficient of 130%) and also in 2014-2015 (mean value of 57 mg L^{-1} with a variation coefficient of 116 %). Such results are attributed to water flow ($R = 0.62$; Table 10) and to a lesser extent to rainfall (Table 10) leading to partial re-suspension of bed sediment, river bank erosion and/or input of particles from runoff (Meybeck et al., 1996). The background turbidity during the two high frequency monitoring periods was estimated at about 5-10 FNU and values increased consistently with rainstormss (*e.g.* on 30th March, Figure 20) as mentioned above. Additionally, slight turbidity increases were observed during the nighttime; such a phenomenon is unlikely to be of anthropogenic origin since, as mentioned, wastewater discharges were found to increase during the day. According to a study on daily cycle of turbidity (Loperfido et al., 2010), a probable origin could be the nocturnal activity of aquatic organisms re-suspending sediment particles.

Oxygen — Mean concentration of dissolved oxygen was $7.2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ from 2007 to 2012 and corresponded to an average saturation of 66%. This slight undersaturation is due to the dominance of the respiration process over photosynthetic activity, not fully compensated by the fluxes of atmospheric O_2 , and partly due to the laminar flow of the river (Villeneuve et al., 2006). In 2014, the dissolved oxygen concentrations varied from 2.4 mg L^{-1} (25% of saturation) to 13.1 mg L^{-1} (109% of saturation) (Figure 21 and Table 11). The highest values were recorded during winter and the lowest ones in summer ($R = -0.92$ between dissolved oxygen and temperature) despite the presence of macrophytes during summer (Neal et al., 2002). Moreover, except in December, the river was under-saturated in O_2 , which is consistent with the historical data. Hutchins et al. (2010), assigned lower dissolved oxygen concentrations during the summer to lower photosynthetic activity, due to the less dense riparian vegetation development along the Marque River. In our case and in some similar previous studies (Boënné et al., 2014; Dawson et al., 2001; Guasch et al., 1998), primary production was very high in spring and summer due to high nutritive salt content. A high density of macrophytes was noticed concurrently with a low density of phytoplankton. Indeed, concentrations of Chlorophyll *a* ranged from 3.5 to $20 \mu\text{g L}^{-1}$ for the periods from August 1st to September 5th 2014 and from March 3rd to April 15th 2015 (data not shown). Therefore, the massive consumption of oxygen is explained by the respiration/degradation processes. Results from high frequency monitoring confirm the previous trends and clearly support daily variation linked to primary production and respiration processes

(Nimick et al., 2011; Whitney, 1942). The amplitudes of such variations were more important in spring (with mean amplitude of 27% and maximal amplitude of 53%, Figure 20) during plant growth compared to summer (mean amplitude of 13% and maximal amplitude of 24%, Figure 19). Minimal oxygen levels were recorded during rainstorms (cycles can even be hardly detected) due to both biodegradable organic matter input (Sakrabani et al., 2009), which partly hinders oxygen production, and higher suspended material concentrations that reduce the photosynthetic processes (Loperfido, 2009). During extreme events (such as June 27th 2014, Figure 19), anoxic conditions occurred for several hours.

pH — pH values varied from 6.7 to 7.8 in 2014 (Figure 21 and Table 11). The lowest values were recorded between May and September, in accordance with the higher respiration processes during this period. It is therefore not surprising to observe a negative correlation between pH and water temperature ($R = -0.63$; Table 12). At the daily scale, the photosynthetic process logically resulted in an increase of pH values during the day (Wright and Mills, 1967) but with amplitudes that did not exceed 0.2 upH over the two monitored months due to the buffering effect related to high carbonate content. As mentioned above, the respiration process is particularly important in summer, resulting in lower daily average pH values than in spring (in average of 0.5 upH). Daily amplitudes of pH were also more important in spring than in summer, demonstrating a higher photosynthetic activity during the growth of the plants (Parker et al., 2005; Gammons et al., 2001; Jarvie et al., 2000). In all cases, rainstorms lead to slightly acidic water discharge into the system, as exhibited by significant drops of pH values for several days, as observed on June 28th 2014 (from 7.4 to 7.1 upH, Figure 19) and on March 25th 2015 (from 7.8 to 7.6 upH, Figure 20).

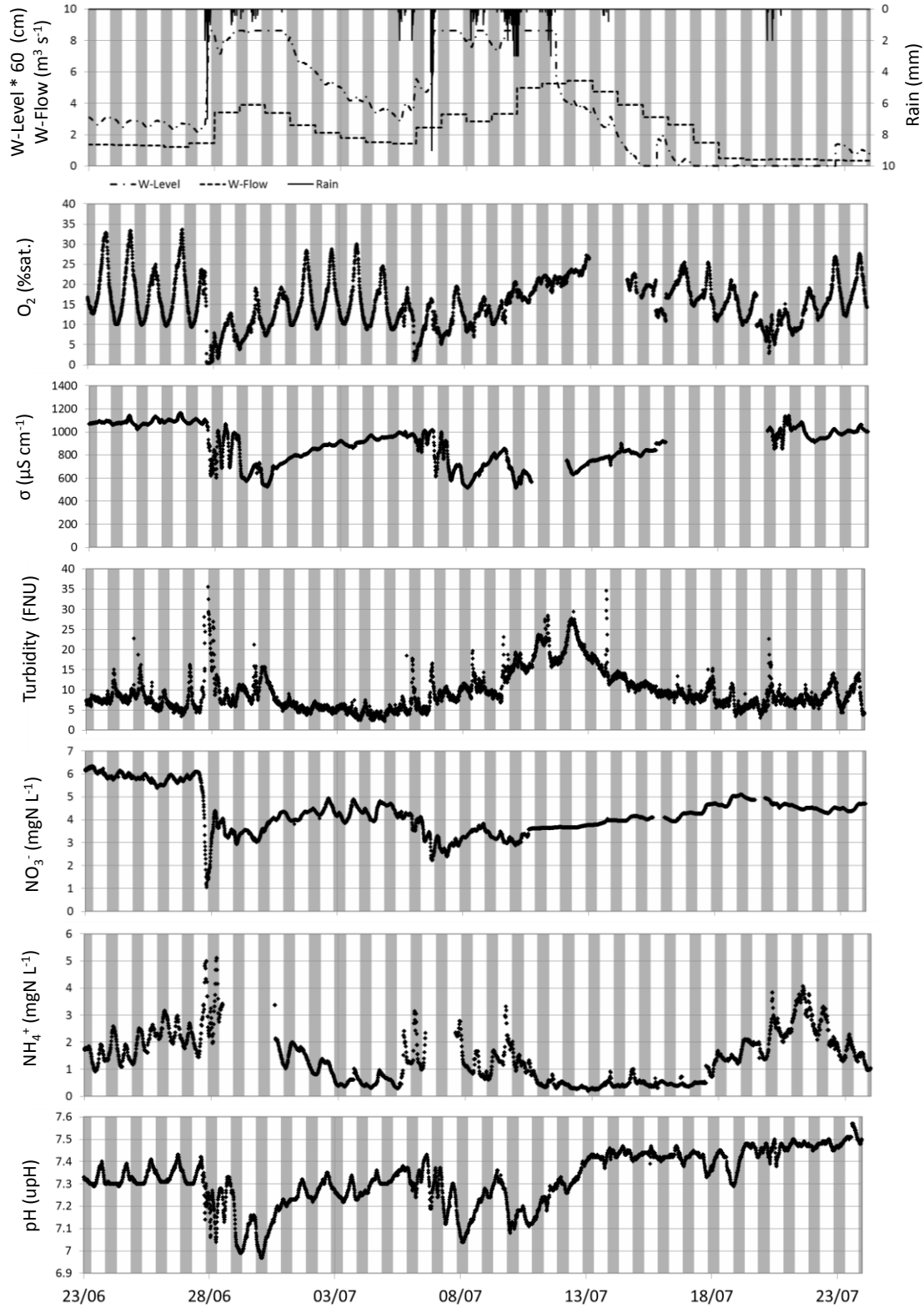


Figure 19. High-frequency monitoring of dissolved oxygen, conductivity (σ), Dissolved Organic Carbon (DOC), turbidity, nitrate, ammonium and pH during summer 2014. Abbreviations: W-level: water level of the river; W-flow: flow of the river.

Finally, although respiration/photosynthetic processes should result in a strong correlation between pH and oxygen (Nimick et al., 2011; Wright and Mills, 1967), the Pearson coefficient is not significant at the scale of a month ($R = 0.51$, $p = 0.05$). As for the high frequency dataset, R values still remain low, with $R = 0.54$ in spring and $R = 0.27$ in summer (data not shown), due to the buffering of the water by carbonate, and limiting the variation of the pH on the scale of a day (Nimick et al., 2011).

Table 10. Pearson correlations established on the historical data from 2007 to 2012. Values in bold are above the $R_{critical}$ (0.29). Abbreviations: D-Rain: rainfall occurring the sampling day; 2D-Rain: rainfall occurring within the 48 hours before the sampling day.

	D-Rain	2D-Rain	W-Flow	SPM	DOC	σ	Tw	O ₂	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻
D-Rain	1.00										
2D-Rain	0.55	1.00									
W-Flow	0.15	0.52	1.00								
SPM	0.11	0.38	0.62	1.00							
DOC	0.15	0.36	-0.06	0.02	1.00						
σ	-0.56	-0.49	-0.23	-0.14	-0.28	1.00					
Tw	0.08	0.03	-0.24	-0.45	0.32	-0.13	1.00				
O ₂	0.01	0.03	0.39	0.31	-0.17	0.02	-0.15	1.00			
NH ₄ ⁺	0.18	0.14	-0.30	0.05	0.44	0.08	-0.15	-0.18	1.00		
NO ₃ ⁻	-0.32	-0.15	0.52	0.31	-0.61	0.13	-0.47	0.46	-0.64	1.00	
PO ₄ ³⁻	0.00	-0.02	-0.41	-0.34	0.64	0.11	0.52	-0.40	0.46	-0.70	1.00

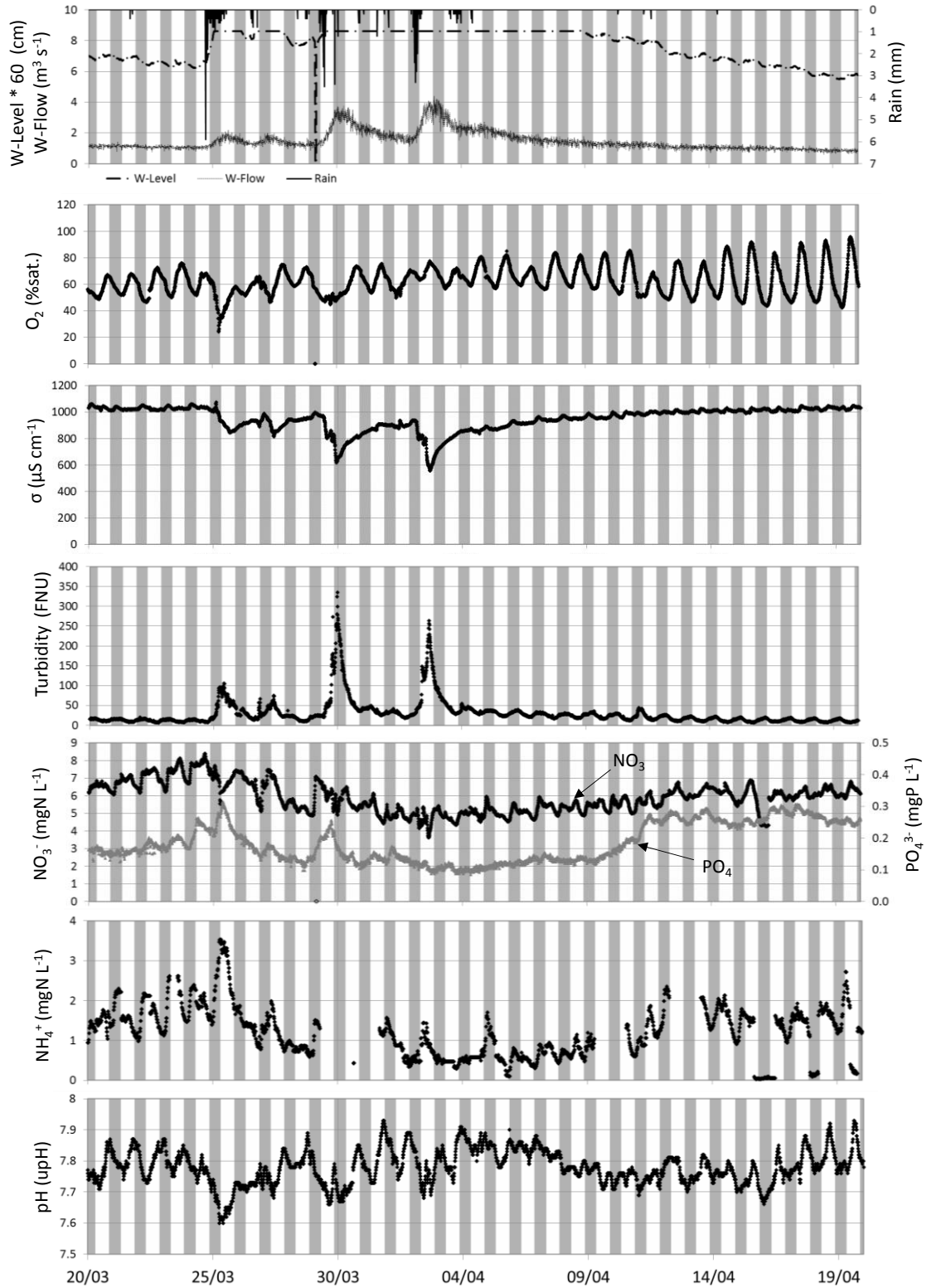


Figure 20. High-frequency monitoring of dissolved oxygen, conductivity (σ), Dissolved Organic Carbon (DOC), turbidity, nitrate, ammonium, phosphate and pH during spring 2015. Abbreviations: W-level: water level of the river; W-flow: flow of the river.

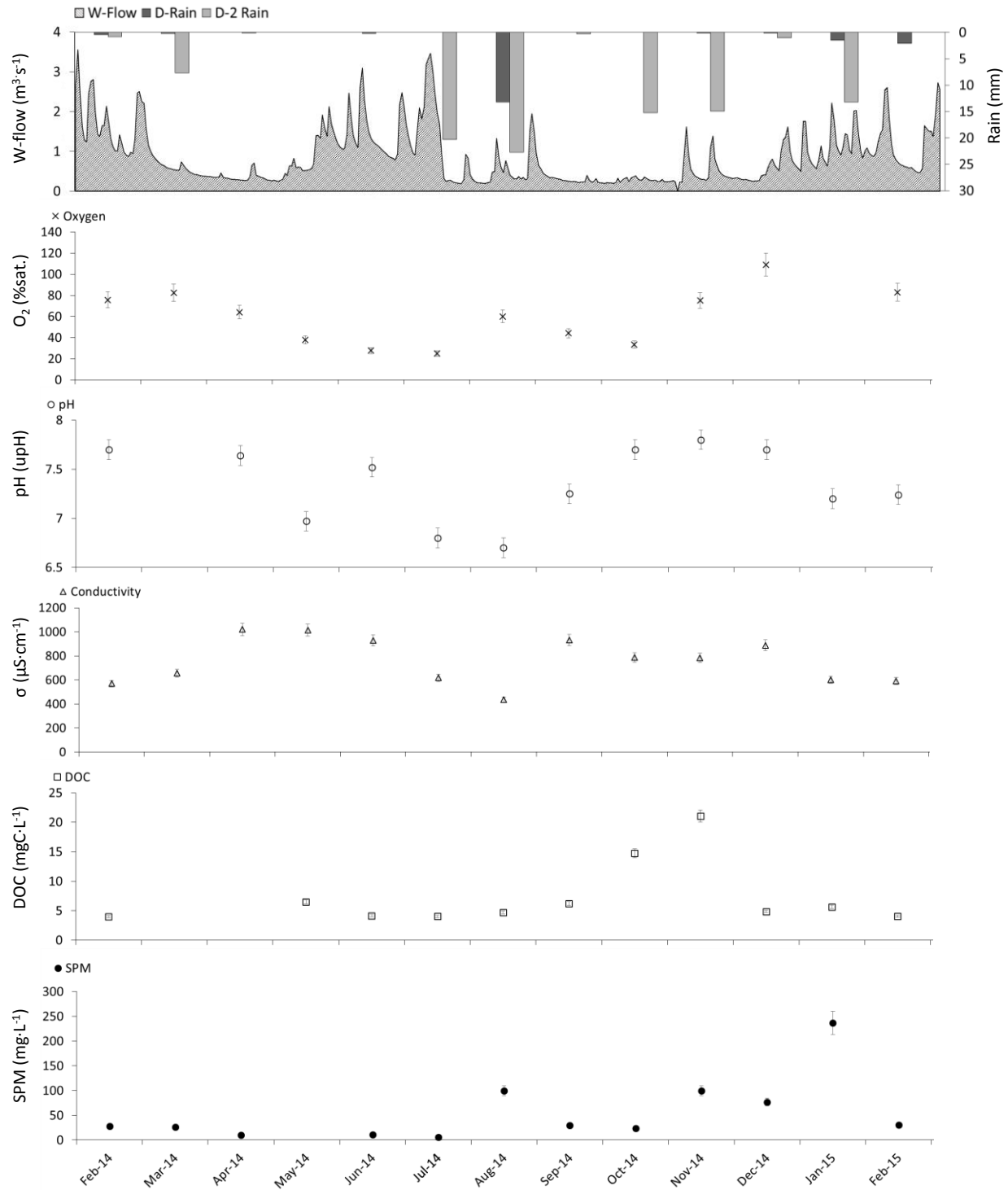


Figure 21. General parameters monitored at low-frequency (monthly measurements) between February 2014 and February 2015. Abbreviations: Wflow: flow of the river; D-Rain: rainfall occurring the sampling day; D-2 Rain: rainfall occurring within the 48 hours before the sampling day; σ : conductivity; DOC: Dissolved Organic Carbon; SPM: Suspended Particulate Matter.

Table 11. Data collected at low-frequency (monthly measurements) from February 2014 to February 2015. Abbreviations: CV: Coefficient of Variation; DOC: Dissolved Organic Carbon; σ : conductivity; SPM: Suspended Particulate Matter; Tw: Temperature of the water.

	Average	CV (%)	Maximum	Date max	Minimum	Date min
O₂ (mg L⁻¹)	6.4	52	13	Dec-14	2.4	Jul-14
O₂ (%sat.)	60	44	109	Dec-14	25	Jul-14
pH (upH)	7.4	5	7.8	Nov-14	6.7	Aug-14
σ (μS cm⁻¹)	756	25	1020	Apr-14	436	Aug-14
DOC (mgC L⁻¹)	7.3	76	21	Nov-14	4.0	Feb-14
SPM (mg L⁻¹)	57	116	237	Jan-15	6.1	Jul-14
Tw (°C)	12	38	18	Jul-14	5.1	Jan-15
NO₃⁻ (mgN L⁻¹)	4.2	83	15	Jan-15	1.4	Oct-14
NH₄⁺ (mgN L⁻¹)	2.3	71	4.7	Oct-14	0.38	Jan-15
NO₂⁻ (mgN L⁻¹)	0.20	65	0.56	June-14	0.06	Feb-14
PO₄³⁻ (mgP L⁻¹)	0.44	56	0.95	Jul-14	0.13	Feb-14

Dissolved Organic Matter — DOC concentrations (Figure 21 and Table 11) were relatively constant over 2007-2012 and during the monthly monitoring period with a mean baseline of 4.9 ± 1.0 mgC L⁻¹. However, two high values were recorded in October and November 2014 (15 and 21 mgC L⁻¹ respectively). These periods were influenced by heavy rainstorms, especially during the 48 hours prior to sampling (average of 15 mm of rainfall recorded). As observed during the sampling campaigns, the Marque River goes through an urbanized area with the presence of numerous stormwater spillways and wastewater treatment plants that result in the rapid discharge of poorly treated water rich in biodegradable organic carbon following heavy rain.

III.1.c.ii. Nutrients

Among the main parameters degrading the water quality of the waterways in the Artois-Picardie basin, phosphorus and to a lesser extent ammonium, are often cited (AEAP, 2009). Both generally originate from insufficient wastewater treatment and surface runoff.

Table 12. Pearson correlations established on the monthly monitoring data from February 2014 to February 2015, except the August sampling impacted by a heavy rain event and January sampling because of extreme nitrate values. Values in bold are above the $R_{critical}$ (0.58).

	W-Flow	D-Rain	2D-Rain	O ₂	Tw	pH	σ	SPM	DOC	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻
W-flow	1											
D-Rain	-0.11	1										
2D-Rain	0.49	-0.29	1									
O ₂	-0.39	0.35	-0.30	1								
Tw	0.30	-0.50	0.23	-0.92	1							
pH	-0.41	-0.11	-0.11	0.51	-0.63	1						
σ	-0.43	-0.50	-0.40	-0.24	0.44	0.08	1					
SPM	-0.24	-0.03	0.10	0.61	-0.52	0.51	0.05	1				
DOC	-0.26	-0.27	0.55	0.02	-0.06	0.49	0.10	0.61	1			
NH ₄ ⁺	-0.26	-0.80	0.07	-0.68	0.77	-0.53	0.47	-0.47	-0.01	1		
PO ₄ ³⁻	0.52	-0.36	0.44	-0.86	0.88	-0.70	0.17	-0.55	-0.13	0.63	1	
NO ₃ ⁻	0.14	0.37	-0.48	0.38	-0.44	0.20	-0.27	-0.17	-0.49	-0.71	-0.48	1

Dissolved phosphate —Dissolved phosphate concentrations over 2007-2012 were high (with a global average of 0.6 mgP L⁻¹) compared to the world average estimated at 0.078 mgP L⁻¹ (Garrels et al., 1975). Moreover, this concentration is largely above the total phosphorus concentration of 0.075 mgP L⁻¹, which represents the threshold value between mesotrophic and eutrophic status (Carr and Neary, 2008; Dodds et al., 1998). During the monthly monitoring period (2014-2015), phosphate concentrations rose from 0.13 mgP L⁻¹ in February, 2014 to 0.95 mgP L⁻¹ in to July, 2014, before dropping in August, 2014 due to the dilution effect by rainstorms (0.33 mgP L⁻¹). Two maxima were also recorded (October 2014 and January 2015) around 0.61 mgP L⁻¹ (Figure 22) contrary to the general trend of decreased phosphate from July, 2014 to February, 2015. According to the calculations, phosphate is strongly negatively correlated with O₂ and pH and correlated with the water temperature (Tw; Table 12). This could be explained by the assimilation of phosphate during the photosynthesis process as has been repeatedly demonstrated in previous work (Cohen et al., 2013). In our case, the low concentrations of oxygen in spring and summer must result in partial dissolutive reduction of iron oxy-hydroxides in surface sediments (Baken et al., 2015) liberating progressively high phosphate

contents previously adsorbed on these minerals and dissolved iron as well (data not shown). The increase of phosphate concentrations is also supported by the mineralization of organic matter occurring in spring and summer. The high frequency monitoring in spring 2015 confirms high values of phosphate concentrations (average value of 0.20 mgP L^{-1}) typical of eutrophic systems (Dodds et al., 1998). While phosphate concentrations tended to drop at high flow because of dilution effects, they were found to increase again a few days after the rainstorms passed, as for instance on March 24th (0.30 mgP L^{-1}) and March 29th (0.25 mgP L^{-1}) 2015 (Figure 20). These increases should be attributed mostly to direct discharge events (such as urban wastewater discharge), because of the low solubility of phosphate in oxic conditions. Finally, no daily variations could be observed during the high-frequency monitoring, suggesting that phosphorous is in no way a limited nutrient in the Marque River.

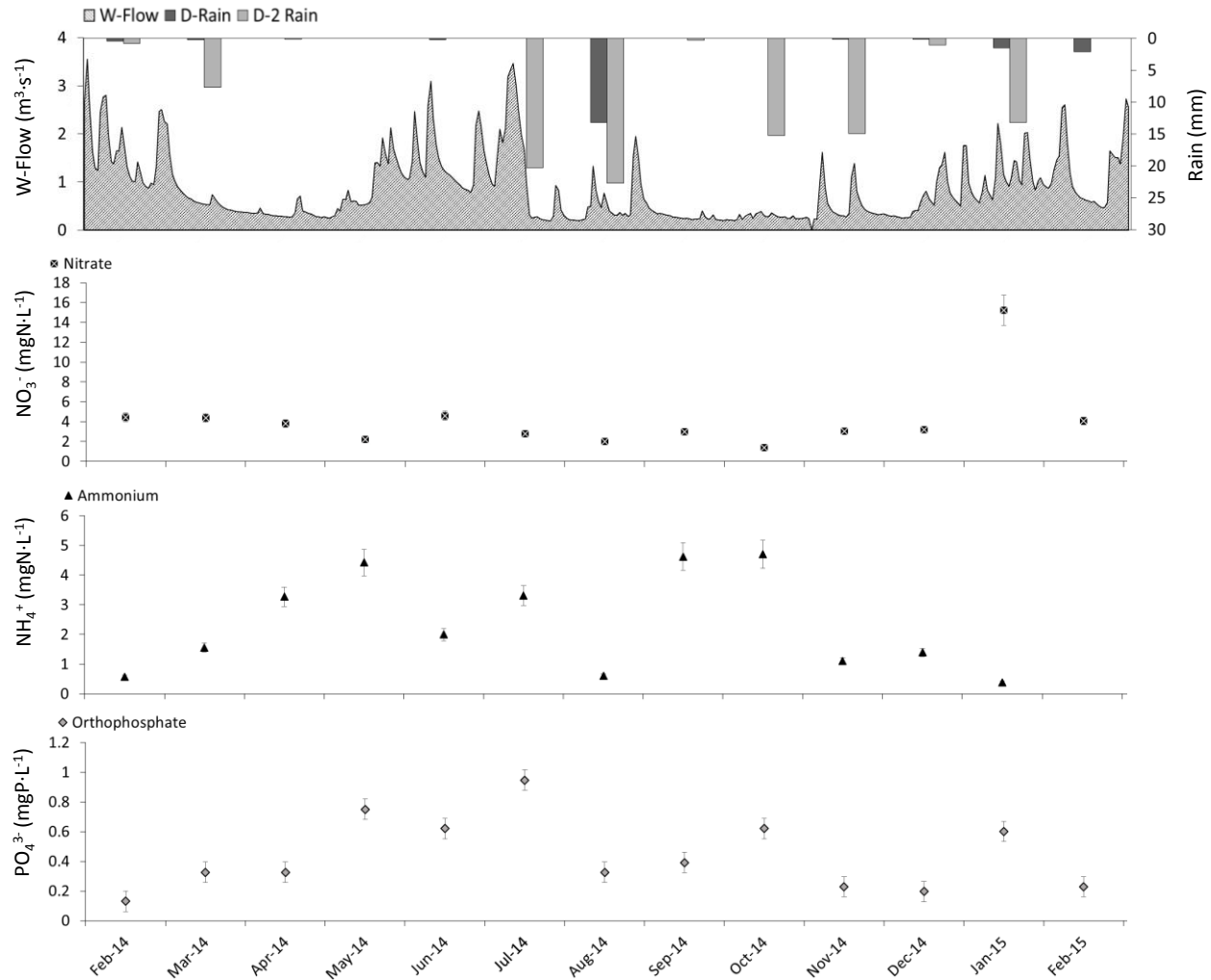


Figure 22. Ammonium, nitrate and phosphate concentrations monitored at low-frequency (monthly measurements) between February 2014 and February 2015. Abbreviations: W-flow: flow of the river; D-Rain: rainfall occurring the sampling day; D-2 Rain: rainfall occurring within the 48 hours before the sampling day.

Inorganic nitrogen — The dissolved inorganic nitrogen species concentrations (NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^-) recorded during the 2007-2012 period are shown in Table 13. Over these 5 years, nitrate is the dominant species with a mean concentration of 3.1 mgN L^{-1} (in agreement with nitrate riverine concentrations range encountered in agricultural and urban areas; Mayer et al., 2002) followed by NH_4^+ with an average of 1.9 mgN L^{-1} and NO_2^- (average of 0.2 mgN L^{-1}). Such values indicate strong inorganic nitrogen enrichment in comparison with the world average value ($\text{N}_{\text{inorg.}} = 0.95 \text{ mgN L}^{-1}$; Garrels et al., 1975). Moreover, in comparison to the threshold values of NO_3^- and NH_4^+ proposed by the WFD, the Marque River is ranked respectively as moderate to poor quality for its ecological status (Arrêté 27/07/2015).

With respect to NH_4^+ values, the mean concentration (2.3 mgN L^{-1}) over 2014-2015 is close to the concentrations calculated from the historical data (1.9 mgN L^{-1}). Although no seasonal variation could be detected, three maxima have been recorded, in May (4.4 mgN L^{-1}), September (4.6 mgN L^{-1}) and October 2014 (4.7 mgN L^{-1}), each time at relatively low river flow ($0.3 - 0.6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) compared to the annual average of $0.9 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Conversely, the lowest values (*e.g.* 0.6 mgN L^{-1} in February 2014 and August 2014) were recorded during high flow because of dilution effects. Focusing on the high-frequency monitoring, daily cycles of ammonium concentrations are clearly noted. During dry periods (see for instance from June 23th 2014 to June 28th 2014, Figure 19), the ammonification process dominated at night with amplitudes reaching up to 1.5 mgN L^{-1} . The concentration decrease observed during the day clearly corresponds to an assimilation process during photosynthesis, as is the oxidation of ammonium to nitrate. This general trend must however be mitigated since the external inputs of ammonium in the Marque River are mainly due to influent sources that are either poorly treated or are completely untreated (not connected to the WWTP). For instance, it is worthwhile to point out that during the dry periods there is a secondary maximum during the day due to discharge of wastewater (Figures 19 and 20). Furthermore, timely but large increases of ammonium amounts are closely bound to the beginnings of rainstorms, for all periods, suggesting that urban sewage outlets (not connected to the WWTP) are flushed, quickly discharging accumulated amounts of ammonium. As a consequence, it is not surprising to observe a negative correlation between oxygen and ammonium over the 2014-2015 monitoring period ($R = -0.68$, Table 12) but also during the high frequency monitoring periods, although the trends are less obvious ($R = 0.40$ in spring and $R = -0.34$ in summer).

In 2014-2015, the highest concentration of nitrate (15 mgN L^{-1}) was recorded in January 2015 (Figure 22 and Table 11). This value is probably linked to a strong leaching of soils enriched in nitrogen because of organic nitrogen mineralization (partly provided by fertilizers) not assimilated in winter (Stoewer et al., 2015; Macdonald et al., 1989). Besides this exceptional value, nitrate concentration was relatively constant (CV of 32%) with a mean value of 4.2 mgN L^{-1} , close to that calculated from the historical data (3.1 mgN L^{-1}). No seasonal tendency could be observed. In parallel, a negative correlation between ammonium and nitrate ($R = -0.71$), mitigated by the different origins of the inputs, is observed suggesting the nitrification process are at work (Boënné et al., 2014; Nimick et al., 2011). At the scale of a day, the evolution of N

concentration was not always as clear as the observations made for oxygen and pH. However, when daily variations occurred in spring, a decrease of about 20% was observed in the afternoon (see for instance the 5 first days of the monitoring without rain, Figure 20), related to the photosynthetic process consuming nutritive salts. At night, the regeneration of nitrate seems to occur through the nitrification process. In spring period, the rainstorms did not affect the concentration of nitrate (Figure 20), suggesting a kind of equilibrium between the river water and the external inputs from the fields, small tributaries, and other water discharges, and thus indicating that pollution by nitrate is diffuse. In summer (Figure 19), daily variations were not relevant and the behavior of nitrate seemed to be slightly different than spring, with a more significant dilution effect of rain water that resulted in a drop of nitrate concentrations over several days to weeks. For instance, the rainstorm at the end of June (*i.e.* June 27th 2015, Figure 19) lead to a sharp drop of nitrate concentration from 6.1 to 1.1 mgN L⁻¹. This observation suggests that leaching of crop soils in summer carries fewer nitrates than in winter, because of plant assimilation during the summer, contrary to bare soils in cold months (Francis et al., 1998). In addition, the historical monitoring data (Table 10) shows a negative correlation is observed between nitrate and ammonium concentrations ($R = -0.64$), as well as between nitrate and phosphate concentrations ($R = -0.70$). During dry periods, the leaching of agricultural soils is limited, resulting in lower nitrate concentrations in the river. Conversely, concentrations of ammonium and phosphate ($R = 0.46$) in the water column are highest during dry periods because of the continuous input from urban sewage outlets present along the river (poorly treated or not treated at all by a WWTP; Bowes et al, 2015; Gaspéri et al, 2012).

Table 13. Historical data from 2007 to 2012 collected by the FWA Artois-Picardie at Forest sur Marque monitoring station. Abbreviations: CV: Coefficient of Variation; Tw: Temperature of the water; W-Flow: flow of the river; SPM: Suspended Particulate Matter; σ : conductivity; DOC: Dissolved Organic Carbon.

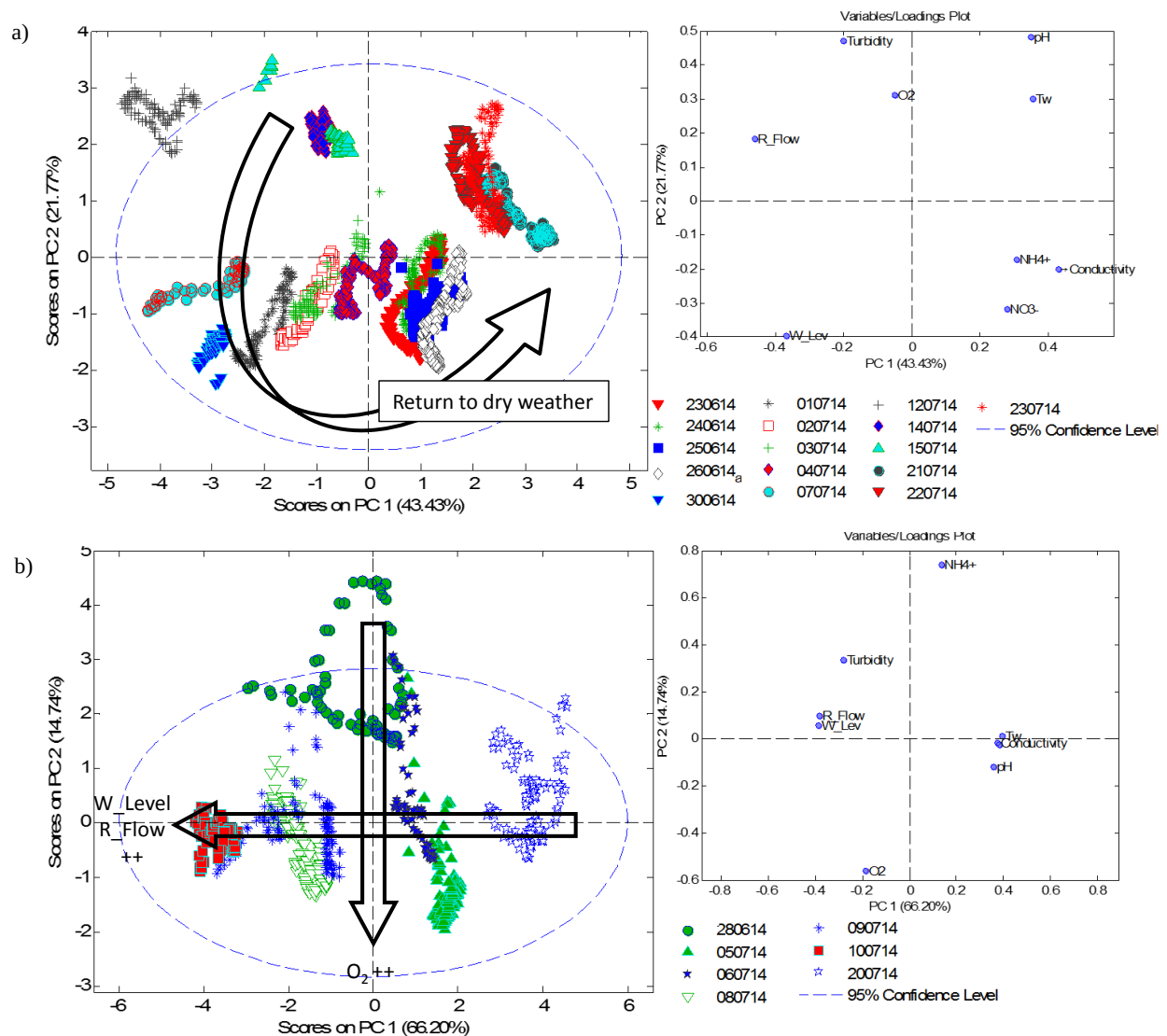
	W-Flow (m³ s⁻¹)	Tw (°C)	Rain (mm)	SPM (mg L⁻¹)	O₂ (mg L⁻¹)	O₂ (%sat.)
Average	0.49	12	1.4	27	7.2	66
CV (%)	80	41	230	130	51	49
Maximum	2.3	22	19	210	15	147
Minimum	0.1	0.9	0	2.0	2.2	22
Number of values	44	44	45	45	32	32
	$\sigma_{25^{\circ}\text{C}}$ ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	DOC (mgC L⁻¹)	NH₄⁺ (mgN L⁻¹)	NO₃⁻ (mgN L⁻¹)	NO₂⁻ (mgN L⁻¹)	PO₄³⁻ (mgP L⁻¹)
Average	966	6.2	1.9	3.1	0.2	0.6
CV (%)	14	16	88	45	69	67
Maximum	1216	9.7	8.2	5.4	0.7	1.4
Minimum	525	4.3	0.02	0.2	0.01	0.1
Number of values	44	45	45	45	45	45

III.1.c.iii. Principal Component Analysis (PCA)

The significant trends observed in the high frequency monitoring data were elucidated through Principal Component Analysis (PCA) (Figure 23) on 4 sets of data: dry weather and rainy days, both in spring and in summer. Overall, the analysis identified two main components controlling the behavior of the Marque River: the first one (PC1) can be attributed to the hydrodynamic conditions that control, at least partly, the dilution/concentration processes of the dissolved species in the river whereas the second one (PC2) can instead be linked to the oxygenation of the water. More precisely, during dry periods, the distribution of the data along PC1 is a function of the last rainstorms. It particularly indicates that when the flow decreases, the concentrations of salts start to increase. In PC2, the data are scattered according to antithetic daily variations of oxygen and ammonium, two parameters that are frequently negatively correlated (as already indicated through Pearson correlation). During rainstorms in summer and spring, the shapes of the PCA are quite similar. However, the strong rain occurring at the end of June is clearly distinct because of the strong input of ammonium after a period of dryness. Concerning the PC2 axis for rainstorms, the explanation is still linked to the oxygenation of the river, but the values seem to

be scattered according to the nature of the rain with a lower weight attributed to the daily cycles of ammonium and oxygen.

At the scale of the season (spring and summer), two other PCA have been performed to separately evaluate dry weather from rainy days (see supplementary data). The main result indicates that most of the parameters were not significantly seasonally-dependent; it is particularly the case for ammonium, phosphate, nitrate, and conductivity. In fact only the water temperature, oxygen, and to a lesser extent pH, discriminate the sets of data between spring and summer. This result confirms also that temperature is negatively correlated to oxygen (and pH) as already indicated by the low-frequency monitoring data.



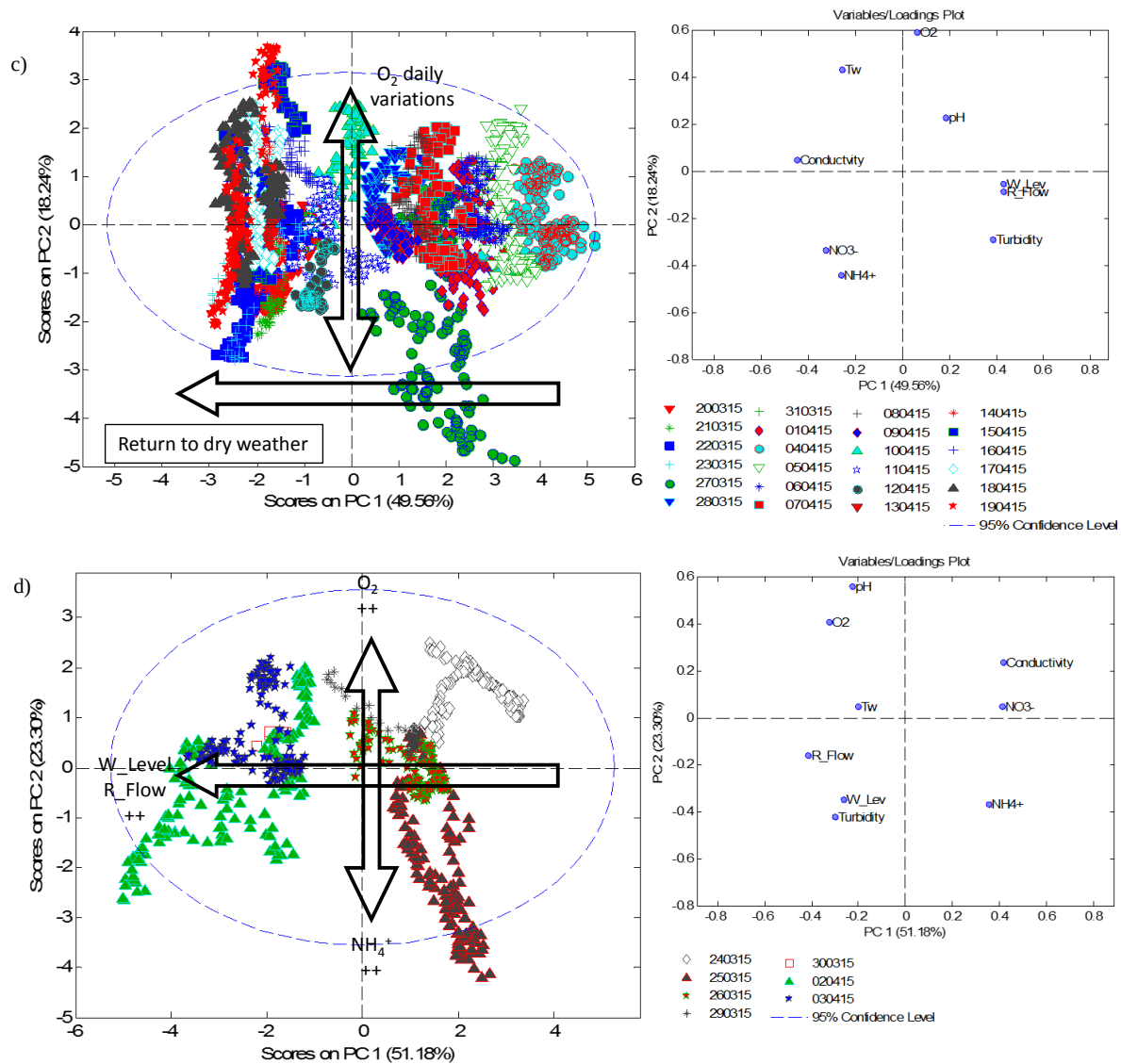


Figure 23. Scores and loadings plots from PCA on high frequency monitoring dataset; a) in summer during dry days, b) in summer during rainstorms, c) in spring during dry days and d) in spring during rainstorms.

III.1.c.iv. Implications for the water quality monitoring

According to the WFD in a pure regulatory framework, the status of water bodies depends on the chemical and the ecological status, the latter being dependent on the biological and the physico-chemical status (Arrêté 27/07/2015). As the organisms present in the river incorporate at least partly the pollutions, the evaluation once a year of 1 to 4 biological indexes (such as fishes, invertebrates, diatoms and more recently macrophytes) allows for a correct biological status with limited bias. Conversely, the chemical status is calculated from the basis of 12 measurements per

year every three years. As for the chemical parameters considered in the ecological status, the physico-chemical parameters are measured every month, whereas the substances of the ecological status (4 metals and 5 pesticides) are measured 4 to 6 times per year. In this situation, the high frequency monitoring overcomes the weaknesses of point measurements and by covering various types of transient events like rains, dry spells, and accidental pollution that can additionally occur during the night, or week-end. Thus, the high frequency monitoring can be useful for water management because it contributes to identifying the stressors that can compromise the good status of a waterbody. In the present study, low-frequency monitoring results demonstrated the existence of certain water quality problems and the high frequency monitoring was more effective in providing clear explanations of these failures in water quality maintenance. Our results enable the French Water Agency and the local collectives to undertake measures of restoration along the Marque River. Based on these results, the restoration measures of highest priority should be better connection the sewage system influent to WWTP, and limitation of surface runoff directly into the Marque.

The usefulness of the high frequency monitoring can further counteract some inherent biases on the status of water bodies caused by low-frequency monitoring (Skeffington et al., 2015). However, several logistical challenges must still be overcome in order to make use of high frequency monitoring: (i) safeguards on the integrity of apparatuses deployed for several weeks in the field; (ii) the need for electrical energy supply for some apparatus and (iii) the cost, as high frequency monitoring is still expensive, requires qualified personal to run and maintain the equipment. These logistical concerns limiting the current use of high-frequency monitoring to specific control surveys. In addition, the establishment of specific water quality guidelines is required, and involves more complex data reduction and analysis using statistical tools.

III.1.d. Conclusions

Our multi-temporal scale approach, combined with data from the FWA monitoring network, has proven to be a pertinent tool for better understanding of major biogeochemical processes occurring in a river impacted by various anthropogenic pressures. The low-frequency monitoring provides an overview of the average concentrations of chemical species and suggest some general processes that may explain the observed data. The added value of high frequency monitoring is the possibility of capturing diurnal cycles, and transient events that help relate cause and effect of

human activities and storms. High frequency monitoring can go much further in the interpretation of the data and can more precisely uncover and/or confirm rapid processes at work in the system. The main highlights of this study on the Marque River (northern France) which runs through a suburban area are:

- the river is strongly impacted by both urban and agricultural inputs. As a consequence, the concentrations of phosphate and inorganic nitrogen degrade the ecological balance;
- more specifically, during dry periods, due to the lack of dilution by rainstorms, the negative impact of urban sewage input is more important during the day, as evidenced by a more elevated flow in the river. A secondary maxima of ammonium resulting from anthropogenic inputs is observed in addition to the assimilation and/or nitrification processes occurring during the day;
- the high nutritive salt concentrations have resulted in eutrophication, accompanied by a lower pH and lower concentrations of oxygen in summer, when the river is covered by macrophytes.
- During heavy rain events, additional inputs of ammonium, associated with inputs of biodegradable organic matter and sediment resuspension, result in punctuated anoxic events; concentrations of nitrate are more constant over the course of a year, except in winter when higher inputs were recorded;
- the classic photosynthetic/respiration processes are disrupted by inputs of organic matter and nutritive salts in the river. However, during specific periods, consumption of nitrate and ammonium occur during the day whereas ammonification and nitrification take place at night. Phosphate consumption is not really obvious and the concentrations rather depend on oxygen contents in the river.
- Except for water temperature, dissolved oxygen, and to a lesser extent pH, the behavior of other parameters, particularly nutritive salts, does not appear to be seasonally-dependent and are likely controlled by dry/wet weather.

These findings will serve as basis to design follow-up investigations on micro-pollutants. With regard to micro-pollutants sourced from urban sewage and road leaching, especially metals which are sensitive to pH, oxygen contents and redox potential. Meanwhile, the monitoring of organic micropollutants such as pesticides, will provide additional information on agricultural leaching processes, and pharmaceutical products as well as other substances like caffeine will be used

exclusively as urban sewage tracers. Collectively, these data will be very useful for WFD investigative monitoring to identify and prioritize sources of environmental stressors in order to propose an effective remediation and follow-up monitoring program.

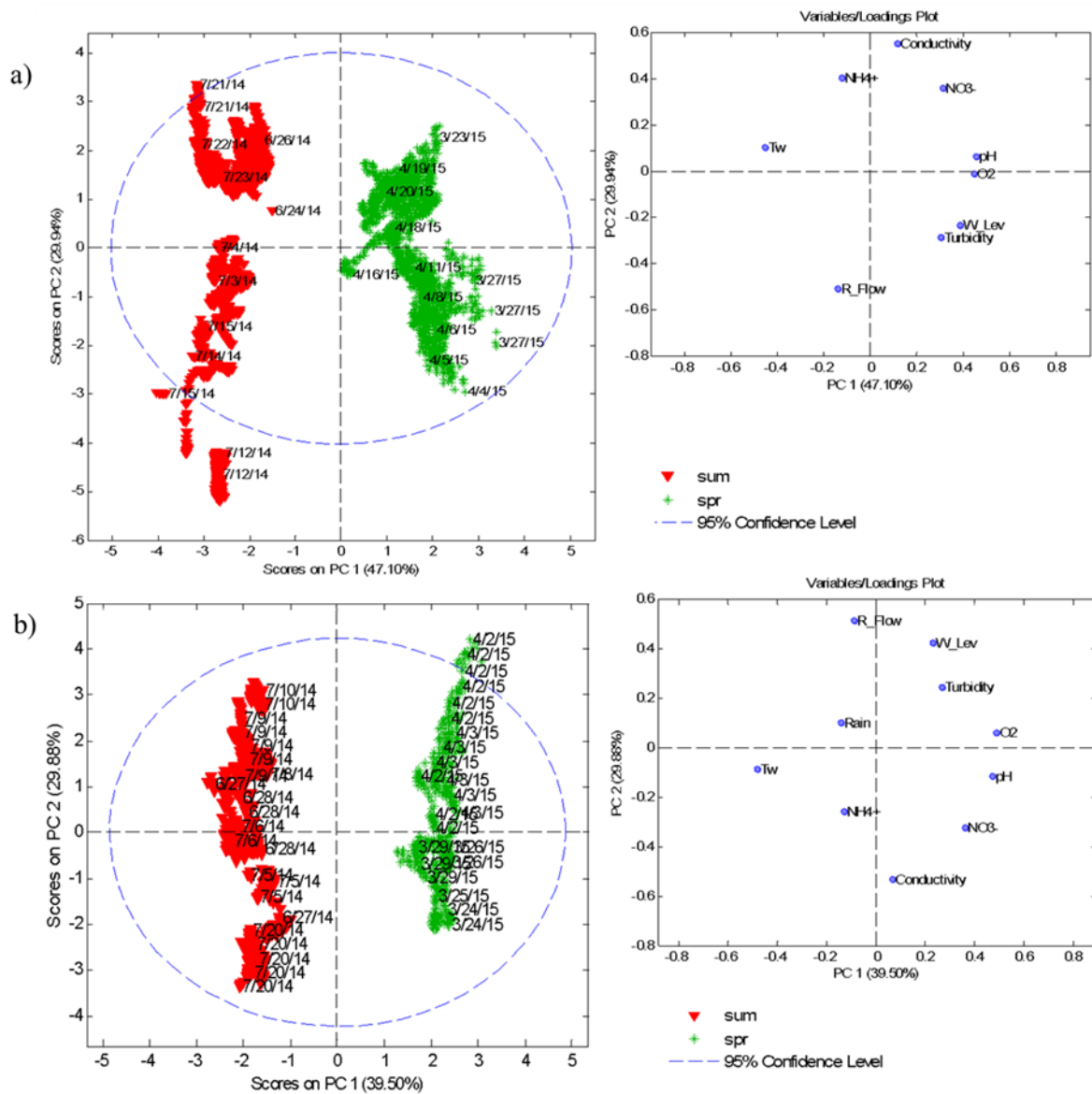
Acknowledgments of the article

The study was carried out in the framework of the OPUR and CPER CLIMIBIO projects with financial supports from the Region Nord-Pas de Calais, the French Government and the French Water Agency Artois-Picardie. We are grateful to the Laboratory of Lille Metropolis (Mr E. Bugner and Ms I. Saunier) for numerous analyses and to the technical staff that participated actively to the preparation of the field campaigns, the conditioning of the samples and the analyses: Ms C. Grare and Ms V. Alaimo from LASIR Laboratory, Mr F. Hottin and Mr. G. Lamonica from the FWA, Mr J. Pohu from the Environmental Department of Lille Metropolis (ENLM). Finally, Pr P. Noble (University of Nevada, USA) is acknowledged for correcting the English.

Supplementary data**Table SI-1 Dates of sampling (historical monitoring) with river flow and rainfall.**

Date	River Flow (m ³ s ⁻¹)	Rainfall (mm)
1/24/07	0.82	0
2/22/07	0.64	0.2
3/23/07	1.12	0.4
4/25/07	0.27	0
5/31/07	0.84	2.2
6/29/07	0.38	3.4
7/30/07	0.51	0.2
8/29/07	0.30	0
9/27/07	0.29	0
10/16/07	0.22	0
11/9/07	0.31	0
12/11/07	2.28	4.4
3/19/08	1.05	2.2
4/17/08	0.47	0
5/23/08	0.37	0
6/18/08	0.69	0
7/21/08	0.20	0
8/21/08	0.30	0.2
9/17/08	0.33	0
10/22/08	0.28	0
2/18/09	1.05	0
4/20/09	0.44	0
6/19/09	0.51	0.2
8/20/09	0.14	0
10/20/09	0.14	0
12/15/09	0.28	0
3/15/10	0.37	0
4/13/10	0.32	0
6/8/10	0.52	6.5
6/23/10	0.15	0
8/11/10	0.17	3.8
10/8/10	0.16	0.4
12/21/10	0.57	1.2
2/10/11	0.36	2.6
4/20/11	0.25	0
6/23/11	0.15	0.4
8/22/11	0.69	6.8
10/20/11	0.11	0
12/12/11	0.73	2
2/10/12	0.27	0
4/12/12	0.54	5.2
6/8/12	NA	0
8/23/12	0.28	1.8
10/4/12	0.35	19
12/11/12	0.91	0

Figure SI-2. PCA on the high frequency monitoring dataset with seasonal classes; a) dry days and b) rainstorms.



III.2. Contenu en micropolluants

La première partie de ce chapitre a permis de comprendre de façon générale comment fonctionnait La Marque à hauteur de Tressin, en amont des ouvrages de traitement des eaux (STEU et bassin d’orage). Dans cette seconde partie, nous allons nous intéresser au comportement de quelques micropolluants organiques (caféine et carbamazépine) et métalliques (Cu, Pb et Zn), très présents en milieu urbain, qui ont été choisis comme traceurs de sources anthropiques. De plus les ETM sont susceptibles d’avoir un intérêt particulier pour l’Agence de l’Eau, car ils constituent des paramètres potentiellement déclassant des masses d’eau.

Contrairement à la partie précédente, nous n’avons pas pu mettre en place de suivis en haute-fréquence sur ces substances, soit parce que les appareillages sont inexistantes (micropolluants organiques), soit parce que l’ATMS (Automatic Trace metal Monitoring Station) développé au laboratoire, ne pouvait pas être déployé sur la station amont de l’Agence de l’Eau. Nous allons donc nous focaliser sur la présentation des données acquises lors du suivi mensuel en 2014.

III.2.a. Eléments traces métalliques

Les métaux traces considérés dans cette thèse sont Cu, Pb et Zn, en raison de leur présence ubiquiste en milieu urbain à péri-urbain (Chapitre I) liée à des utilisations très diverses : revêtements urbains (*e.g.* toitures, peintures routières, canalisations), composants automobiles (*e.g.* freins, pneus), activités agricoles (*e.g.* lisier de porc, pesticides, engrais)... Lors des dosages par ICP-MS, d’autres éléments ont été également dosés (Cd, Cr, V, Co, Ni...) mais seuls Cu, Pb et Zn seront abordés dans ce document en raison de leur présence majoritaire dans les échantillons. Cette partie vise à dresser un bilan sur ces trois contaminants métalliques en amont de notre site d’étude et de mettre en évidence d’éventuelles relations avec les paramètres physicochimiques et physiques qui affectent leur comportement.

III.2.a.i. Généralités sur l’année 2014

Les concentrations moyennes annuelles en Cu, Pb et Zn dans La Marque sont respectivement de $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ et $5,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Tableau 14). Ces valeurs sont inférieures à celles des NQE-MA données par la DCE définies dans l’arrêté du 28/08/2015 (Tableau 14) pour Pb et Zn, mais supérieures de 20 % pour Cu. Par ailleurs, les données historiques enregistrées au niveau de La

Marque aval (Wasquehal, 2007-2012, cf. Chapitre I) et dans une rivière régionale (La Selle), considérée comme non polluée par les ETM, sont également présentées dans le Tableau 14. Le premier constat est que les concentrations dans la Selle Rivière sont du même ordre de grandeur que celles de La Marque, suggérant que la contamination de cette dernière vis-à-vis des ETM dissous n’est pas particulièrement critique. A une échelle plus globale, nos concentrations moyennes annuelle en Cu, Pb et Zn sont similaires à celles reportées dans le Chapitre I pour une rivière moyenne mondiale ($1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ pour Cu et $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ pour Pb) et sont légèrement inférieures aux teneurs retrouvées dans la Seine ($1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ pour Cu, $0,61 \mu\text{g L}^{-1}$ pour Pb et $5,6 \mu\text{g L}^{-1}$ pour Zn).

Lorsque l’on compare maintenant ces moyennes à celles calculées en aval de La Marque à Wasquehal, on note un enrichissement en Zn d’un facteur trois en aval et des valeurs plutôt similaires pour Cu et Pb. Ainsi, il apparaît que le zinc et le cuivre sont susceptibles de déclasser La Marque pour le sous-état physico-chimique de l’état écologique.

Tableau 14. Concentrations moyennes sur l'année de suivi 2014 dans La Marque, en amont des deux ouvrages de traitement des eaux (LM1). Les NQE-MA sont représentées ainsi que les concentrations moyennes retrouvées dans une autre rivière, considérée par l’Agence de l’Eau comme peu contaminée en ETM.

Moyenne (CV %) $\mu\text{g L}^{-1}$	La Marque	NQE- MA	Données historiques à Wasquehal	La Selle
Cu	1,2 (96 %)	1,0	0,92 (31 %)	0,73 (39 %)
Pb	0,23 (82 %)	7,2	<0,67 (45 %)	0,65 (72 %)
Zn	5,1 (38 %)	7,8	14 (39 %)	5,03 (57 %)

III.2.a.ii. Variations mensuelles

Comme le rapporte l’étude d’Elbaz-Poulichet et al. (2005), les facteurs potentiels de contrôle de la dynamique des métaux traces restent peu connus aujourd’hui et ils sont le plus souvent concomitants donc peuvent se surimposer (processus hydrologiques, d’oxydo-réduction et biologiques). Les trois mécanismes principaux évoqués par Sherell et Ross (1999) concernant cette dynamique des ETM dans les systèmes aquatiques terrestres sont : les changements de conditions hydrologiques, les apports dus aux activités humaines et les échanges entre le sédiment et l’eau surnageante. A cela peut également s’ajouter les échanges entre la nappe affleurante et la rivière au niveau de la couche hyporhéique.

La Figure 24 présente les teneurs en Cu, Pb et Zn au cours du suivi de l'année 2014. A l'échelle de notre observation du système, il apparaît que les valeurs minimales en cuivre relevées dans La Marque mais également dans les eaux souterraines, se situent autour de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$, concentration en dessous de laquelle il sera difficile de descendre à court terme. Les mois d'août et de janvier présentent des teneurs en Cu nettement plus fortes que pour le reste du suivi avec respectivement des valeurs de $2,0$ et $4,7 \mu\text{g L}^{-1}$. En ce qui concerne le plomb, la teneur minimale actuelle se situe autour de $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$, avec des valeurs nettement plus élevées en juillet ($0,81 \mu\text{g L}^{-1}$), et janvier 2015 ($0,39 \mu\text{g L}^{-1}$), et dans une moindre mesure en août ($0,33 \mu\text{g L}^{-1}$).

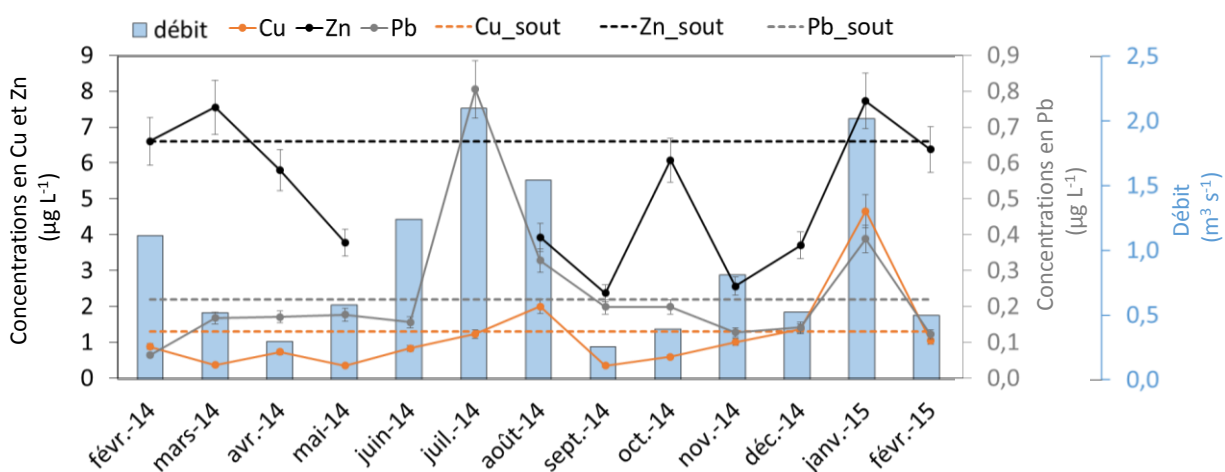


Figure 24. Concentrations mensuelles en Cu, Pb et Zn, dans La Marque à la station amont (LM1). Les valeurs du débit journalier de La Marque lors des prélèvements sont également représentées. Les concentrations moyennes mesurées dans les piézomètres (ETM_sout), à proximité de La Marque sont également indiquées (moyennes des concentrations de 11 piézomètres). Les barres d'erreurs de 10 % représentent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Les valeurs maximales de Cu et Pb sont atteintes en juillet-août et en janvier, lors de périodes de hauts débits définies de juin à août (moyenne de $1,6 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ avec un maximum en juillet de $2,1 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$) et en janvier ($2,0 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$). De plus, ces mois sont également caractérisés par de fortes pluies cumulées sur les 48 h précédant le prélèvement (de 20 mm en juillet, 23 mm en août et 13 mm en janvier). Au contraire, les faibles teneurs en Cu et Pb assimilées à un « bruit de fond actuel » (de février à juin et de septembre à décembre), sont mesurées lors de périodes de basses-eaux (débit moyen de $0,6 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ sur cette période). La relation observable sur la Figure 24 entre les concentrations en Cu et Pb et le débit journalier est d'ailleurs confirmée par un coefficient de

Pearson de 0,68 pour Cu et 0,73 pour Pb ($R_{\text{critique}} = 0,60$ pour 13 valeurs). Les augmentations de concentrations en fonction du débit suggèrent des apports diffus au milieu, par temps de pluie, sans que l’on observe d’effet de dilution à notre échelle d’observation. Toujours en considérant les valeurs des coefficients de Pearson, le plomb est corrélé avec les phosphates ($R = 0,72$) et corrélé négativement avec le pH ($R = -0,65$). Ces observations laissent à penser que le plomb et les phosphates ont une source commune ou qu’il existerait un processus de (co)précipitation lorsque les valeurs du pH augmentent. Ces hypothèses n’excluent pas non plus des processus de sorption indépendants pour le plomb et les phosphates avec d’autres phases porteuses, comme les oxy-hydroxydes ou les carbonates par exemple. Des modélisations complémentaires sur Visual Minteq par exemple permettraient peut-être d’aller plus loin sur ces hypothèses.

D’autre part, Elbaz-Poulichet et al. (2006) ont montré que l’arsenic dissous et les phosphates avaient un comportement similaire. Cette corrélation a été interprétée comme un pompage par le phytoplancton de ces deux éléments au printemps et à un relargage dû à la minéralisation de la MO en été. Si l’on regarde l’évolution du Pb sur cette période, cette explication de pompe biologique pourrait également être une hypothèse crédible. Ce contrôle de la dynamique des ETM par l’activité phytoplanctonique a aussi été montré dans la rivière Po en Italie par Pettine et al. (1994), par des corrélations positives trouvées entre les phosphates et les ETM ($R_{\text{Cu}} = 0,53$; $R_{\text{Zn}} = 0,80$ et $R_{\text{Pb}} = 0,67$). Dans notre cas, seul le plomb est corrélé significativement aux PO_4^{3-} , ce qui peut laisser supposer que d’autres phénomènes d’interactions contrôlent également la dynamique des ETM.

Pour le zinc, il semble y avoir une valeur basse de concentration à $3,3 \mu\text{g L}^{-1}$ entre mai et décembre. Les mois où les températures sont faibles (de janvier à avril) s’accompagnent de fortes valeurs avec une moyenne de $6,8 \mu\text{g L}^{-1}$ et un maximum de $7,7 \mu\text{g L}^{-1}$ enregistré en janvier 2015. Un autre maximum ponctuel est mesuré en octobre avec $6,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Généralement, les fortes valeurs de Zn sont relevées en période de basses-eaux où le débit moyen est égal $0,54 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Cette observation est néanmoins à nuancer car : (i) toutes les périodes de basses-eaux ne sont pas caractérisées par de fortes valeurs en Zn (voir Figure 24, octobre-décembre) ; et (ii) en janvier 2015 où la concentration en Zn est maximale, un fort débit de $2,0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ est enregistré, accompagné d’une pluviométrie de 13 mm cumulée sur les 48 h précédant le prélèvement. D’un point de vue statistique, le zinc ne présente pas de corrélation linéaire significative avec le débit,

la pluviométrie ou aucun autre des paramètres mesurés, au vu des coefficients de Pearson dont les valeurs sont inférieures au R_{critique} . Cela indique que la dynamique de ce paramètre est complexe, et qu'à notre échelle temporelle de mesure, il n'est peut-être pas possible d'expliquer son comportement. Par ailleurs, il est à noter que les fortes concentrations relevées en janvier pour le cuivre, le plomb et le zinc ne concernent pas uniquement ces paramètres mais également les nutriments (NO_3^- , NH_4^+ et PO_4^{3-}). Il est donc peu probable que ces maximums soient liés à une pollution lors du prélèvement et mettent donc en évidence un phénomène particulier en condition de fort débit et avec une pluie importante, cumulée sur les 48 h précédant le prélèvement.

Les valeurs de concentration du « bruit de fond actuel » pour les trois métaux ont été comparées à celles présentes dans les eaux souterraines proches de notre site d'étude. Les valeurs moyennes (sur la base de 11 piézomètres échantillonnés) sont pour Pb, Cu et Zn de $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ et $6,6 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivement. Ces teneurs correspondent aux valeurs de concentrations basses dans La Marque ce qui indiquerait qu'elles représentent une sorte de fond géochimique qu'il sera difficile de faire baisser (Figure 24). Il peut en effet être question d'une concentration « naturelle » liée à la composition des roches sédimentaires, ou une contamination passée diffuse sur laquelle il est difficile d'agir, ou bien encore, d'alimentation partielle de la rivière par la nappe faiblement contaminée. Ce dernier point n'est pas totalement à exclure, mais il est néanmoins reconnu que La Marque est largement alimentée par les pluies.

Bien que ce suivi mensuel ait permis d'expliquer en partie le comportement de ces trois métaux dans La Marque, nous avons voulu montrer pour terminer cette partie, toute la pertinence d'utiliser ici encore la mesure haute-fréquence. Des données illustratives enregistrées par M. Pierre-Jean Superville lors du projet OPUR sur le site aval (Hempempont) sont présentées Figure 25. Elle montre l'évolution des teneurs en zinc lixiviable à pH acide (suivi haute-fréquence par voltampérométrie sur eau non filtrée), ainsi que les concentrations totales en zinc dissous (prélèvement manuel ou à l'aide d'un préleveur filtreur automatique). Ces deux séries de données sont très similaires ce qui suggère que le zinc est principalement présent sous forme dissoute dans la rivière. Les données pluviométriques sont également représentées.

Le premier point important est la variabilité de la mesure à l'échelle du mois, avec des concentrations variant entre 5 et $30 \mu\text{g L}^{-1}$. Cette fluctuation est également visible à l'échelle de la journée, par exemple lors de l'orage du 27 juin 2014 où les teneurs en zinc ont augmentées

d'environ $20 \mu\text{g L}^{-1}$ en quelques heures. Par temps sec, par exemple entre le 15 et le 23 juillet, des variations journalières non négligeables sont également observables avec des augmentations en journée, suivies de diminutions la nuit. Ces variations sont relativement bien corrélées aux concentrations en potassium ($R = 0,70$; $R_{\text{critique}} = 0,26$; 81 valeurs) et sodium ($0,66$; $R_{\text{critique}} = 0,26$; 81 valeurs), avec une période de prélèvements de 2 à 6 h. Les variations de concentrations de ces cations et du Zn au point aval de la zone d'étude sur La Marque sont liées au rejet de la STEU de Villeneuve d'Ascq, du moins par temps sec.

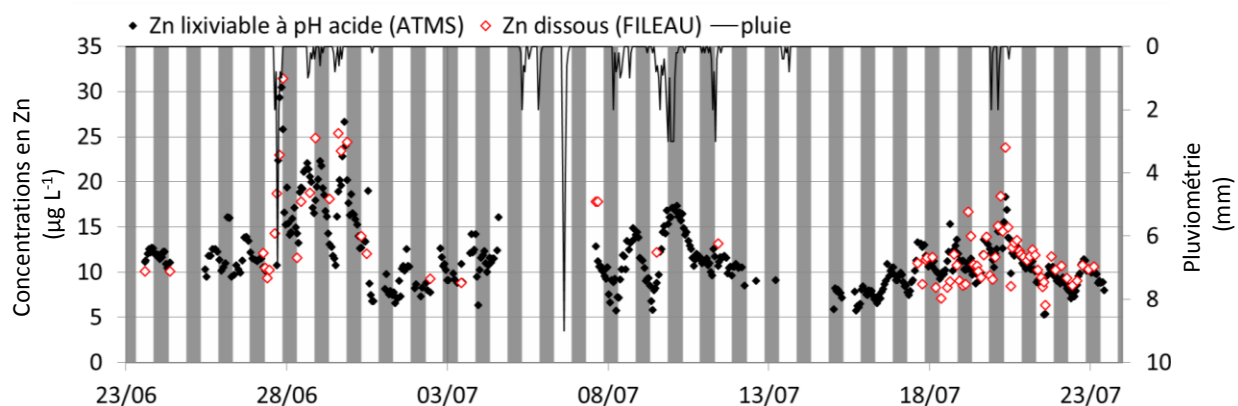


Figure 25. Evolution des concentrations en zinc lixiviable à pH acide mesuré par voltampérométrie, en zinc dissous et de la pluviométrie sur La Marque en aval de la STEU à Hempemont.

III.2.b. Traceurs organiques

Cette partie se focalise sur les concentrations en caféine (CAF) et en carbamazépine (CBZ) dans La Marque amont (LM1). Ces deux molécules sont généralement étudiées pour leur rôle de marquage d'eaux usées traitées ou non (cf. Chapitre I). Ces molécules rassemblées sous le terme de « produits pharmaceutiques et de soins personnels » dans la littérature (PPCP : Pharmaceuticals and Personal Care Products, Ternes et Joss, 2006), sont fortement retrouvées dans les zones urbaines (*e.g.* Reinstorf et al., 2008 ; Osenbrück et al., 2007). Leurs principales voies d'entrée dans le système aquatique sont les effluents de STEU (Daughton et Ternes, 1999) et les rejets de réseaux unitaires (*e.g.* Buerge et al., 2006). Des apports par les nappes souterraines contaminées sont également possibles (*e.g.* Musolff et al., 2009).

La caféine, classée comme stimulant est généralement associée à ces PPCP. Cette molécule se retrouve dans beaucoup de produits du quotidien (café, thé, boisson gazeuse...) et son temps de demi-vie dans l'environnement est relativement court. Sa dégradation est due à des processus de

biotransformation, de sorption et de photodégradation (Martinez-Hernández et al., 2016 ; Nödler et al., 2014 ; Hawker et al., 2011 ; Bradley et al., 2007). Le temps de demi-vie de la CAF a été estimé entre 3 à 10 jours environ par Benotti et Brownawell (2009) dans des eaux estuariennes et côtières. Le temps de résidence de la CAF dans les eaux douces mesuré *in-situ* (Bradley et al., 2007) ou estimé par des expérimentations (Nödler et al., 2014 ; Hawker et al., 2011) est de quelques heures (5 à 23 h) à une dizaine de jours (<10 à 21 jours selon les processus de dégradation mis en jeu). La caféine est présente en forte concentration dans les eaux usées non traitées [*e.g.* 147 000 ng L⁻¹, (Ternes et al., 2001); de 7 000 à 73 000 ng L⁻¹, (Buerge et al., 2003); 5 000 ng L⁻¹, (Soulie et al., 2011)]. Celle-ci est très bien éliminée par les filières de traitement d'eaux usées conventionnelles (filières biologiques), son taux d'épuration étant généralement supérieur à 90 % au sein des stations d'épuration (Jekel et al., 2015 et références incluses ; Buerge et al., 2003) et des fosses septiques (Yang et al., 2016 ; Godfrey et al., 2007). Sa faible durée de vie dans l'environnement en fait un traceur intéressant des eaux usées fraîchement déversées dans le système aquatique. De plus sa grande rétention durant les processus conventionnels de traitement permet d'indiquer la présence d'eaux usées non traitées ou seulement partiellement lorsque cette molécule est quantifiée dans un milieu aquatique.

La carbamazépine est quant à elle utilisée comme antiépileptique (*e.g.* Zhang et al., 2008), neurotrope [*i.e.* action sur le système nerveux ; (Ambrósio et al., 2002)] et psychotrope [*i.e.* antidépresseurs, antipsychotique, (Metcalf et al., 2003)]. Son temps de demi-vie dans les systèmes aquatiques est bien supérieur à celle de la caféine, d'une dizaine à plus d'une centaine de jours (Mathon et al., 2015 ; Benotti et Brownawell, 2009 ; Andreozzi et al., 2003 ; Andreozzi et al., 2002). Il a été relevé que la photodégradation de la CBZ peut être stimulée par la présence des ions nitrates (Mathon et al., 2015 ; Andreozzi et al., 2003) à des concentrations de 1,1 à 3,4 mgN L⁻¹ (Andreozzi et al., 2003) ainsi que par la présence de matière organique dissoute (Mathon et al., 2015). Des expériences en laboratoire menées par Yamamoto et al. (2009), ont montré que la photolyse ou photodégradation était plus efficace (3,5 jours) pour diminuer le temps de demi-vie de la CBZ, que la biodégradation (125 jours). De plus, cette molécule n'est que peu retenue dans les STEU, de 0 à environ 20 % (Jekel et al., 2015 et références incluses). Il a également été établi par exemple par Godfrey et al. (2007) que cette molécule n'est que peu voire pas traitée durant les traitements au sein des fosses septiques. Ces propriétés en font un traceur d'eaux usées, cette fois sans distinction du traitement éventuel.

Ces deux composés organiques sont retenus dans cette étude pour distinguer d'une part les eaux usées traitées et les eaux usées non traitées. En effet, les eaux traitées sont définies par de faibles teneurs en caféine alors que les eaux brutes présentent au contraire de fortes concentrations. Dans les deux cas, la carbamazépine est présente car elle n'est pas traitée en STEU.

III.2.b.i. Généralités sur l'année 2014

La concentration moyenne relevée au point amont de notre site d'étude (LM1) est comparée aux teneurs pouvant être retrouvées dans les eaux usées brutes et traitées, décrites dans la littérature (Tableau 15). Les valeurs de ce tableau sont données à titre comparatif et sont des exemples de ce qui peut être trouvé dans la littérature.

Tableau 15. Concentrations moyennes en CAF et CBZ sur l'année de suivi 2014-2015 dans La Marque, en amont de notre site d'étude (LM1), dans des rivières, des eaux usées brutes et traitées ainsi que dans les effluents de la STEU de Villeneuve d'Ascq.

Moyenne ng L ⁻¹ (CV %)	La Marque	Rivières	Eaux usées brutes	Eaux usées traitées	Sortie STEU Villeneuve d'Ascq
CAF	1 551 (166 %)	11 – 400 ⁽¹⁾ 31 ⁽²⁾	147 000 ⁽⁸⁾ 7 000 – 73 000 ⁽⁹⁾ 5 000 ⁽¹⁰⁾ ; 7 482 ⁽¹²⁾	190 ⁽⁸⁾ 30 – 9 500 ⁽⁹⁾ 40 ⁽¹⁰⁾	69 (137 %)
CBZ	276 (80 %)	250 ⁽³⁾ ; 0,2-47 ⁽⁴⁾ 0,37-178 ⁽⁵⁾ 1 ⁽⁶⁾ -1 000 ⁽⁷⁾	1 250 ⁽¹⁰⁾ 286 ⁽¹¹⁾ , 229 ⁽¹²⁾ 220 ⁽¹³⁾	1 000 ⁽¹⁰⁾ ; 172 ⁽¹¹⁾ 1 630 ⁽⁷⁾ 350 ⁽¹⁴⁾ , 950 ⁽¹⁵⁾	1 838 (74 %)

Références : ⁽¹⁾ Veach et Bernot, 2011 ; ⁽²⁾ Ferguson et al., 2013 ; ⁽³⁾ Ternes, 1998 ; ⁽⁴⁾ Sauvé et al., 2012 ; ⁽⁵⁾ Madureira et al., 2010 ; ⁽⁶⁾ Lissemor et al., 2006 ; ⁽⁷⁾ Heberer et al., 2002 ; ⁽⁸⁾ Ternes et al., 2001 ; ⁽⁹⁾ Buerge et al., 2003 ; ⁽¹⁰⁾ Soulier et al., 2011 ; ⁽¹¹⁾ Leclercq et al., 2009 ; ⁽¹²⁾ Madoux-Humery et al., 2013 ; ⁽¹³⁾ Viglino et al., 2008 ; ⁽¹⁴⁾ Kasprzyk-Hordern et al., 2009 ; ⁽¹⁵⁾ Tixier et al., 2003.

La concentration moyenne en caféine (CAF) dans La Marque en amont de la STEU de Villeneuve d'Ascq est de 1 551 ng L⁻¹ sur la période de suivi. Cette concentration est supérieure à celle relevée dans d'autres rivières en zones urbaines à péri-urbaines [de 31 ng L⁻¹ (Ferguson et al., 2013) ; et de 11 à 400 ng L⁻¹ (Veach et Bernot, 2011)]. A titre de comparaison, la concentration moyenne relevée en sortie de la STEU de Villeneuve d'Ascq, est de 69 ng L⁻¹ sur la même période. La forte concentration de CAF relevée en amont, indique un apport non négligeable d'eaux usées non traitée, car elle est 20 fois supérieure à celle du rejet de la STEU. L'étude de Sauvé et al. (2012) a en effet montré qu'il existe une relation entre la présence de coliformes fécaux et les concentrations en CAF, avec une contamination fécale avérée pour des

teneurs en CAF supérieures à 400 ng L⁻¹ dans les eaux. En se basant sur les conclusions de cette étude, la teneur en CAF moyenne relevée dans La Marque semble indiquer une contamination fécale, avec des disparités importantes selon les mois, comme développé ci-après.

La concentration moyenne en carbamazépine (CBZ) est de 276 ng L⁻¹ sur la période suivie. Cette concentration est similaire aux concentrations retrouvées dans des rivières allemandes [valeur médiane de 250 ng L⁻¹ (Ternes, 1998)], et dans l'estuaire du Douro au Portugal où de nombreuses STEU sont implantées [valeurs allant de 0,37 à 178 ng L⁻¹ (Madureira et al., 2010)]. Elle est également dans la gamme des concentrations moyennes retrouvées en milieu fluvial, comprise entre 1 ng L⁻¹ et 1 000 ng L⁻¹ (Lissemore et al., 2006 ; Heberer et al., 2002). La concentration moyenne en CBZ est également proche ou dans la gamme basse des teneurs retrouvées dans les affluents de STEU (Tableau 15, Viglino et al., 2008 ; Buerge et al., 2003). Notons également, que dans les réseaux unitaires, les teneurs en CBZ [50 à 214 ng L⁻¹ (Madoux-Humery et al., 2013)] sont du même ordre de grandeur que notre valeur moyenne. Ces comparaisons indiquent une grande variabilité des teneurs en CBZ dans les effluents urbains ainsi que dans les systèmes naturels. De par son caractère réfractaire, cette substance est retrouvée dans de nombreux milieux aquatiques à des concentrations parfois proches de celles présentes dans les rejets de STEU. Dans notre cas, la concentration relevée en sortie de la STEU de Villeneuve d'Ascq (1 838 ng L⁻¹, Tableau 15) est située dans les valeurs hautes de la littérature (Soulie et al., 2011 ; Heberer, 2002).

Enfin, les teneurs moyennes en CAF et CBZ relevées au point amont de La Marque reflètent probablement l'impact de rejets d'eaux usées traitées et non traitées. En effet si la forte teneur en CBZ ne provenait que d'effluents non traités, les concentrations en caféine seraient bien plus élevées.

III.2.b.ii. Variations mensuelles

A notre connaissance, rares sont les études portant sur le suivi temporel de la CAF et de la CBZ dans une rivière. Seules deux études (De Sousa et al., 2014 ; Veach et Bernot, 2011) montrent la complexité et la grande variabilité des teneurs de ces molécules dans des eaux douces. L'évolution des concentrations dans La Marque (LM1) en CAF et CBZ au cours de l'année 2014 est présentée sur la Figure 26.

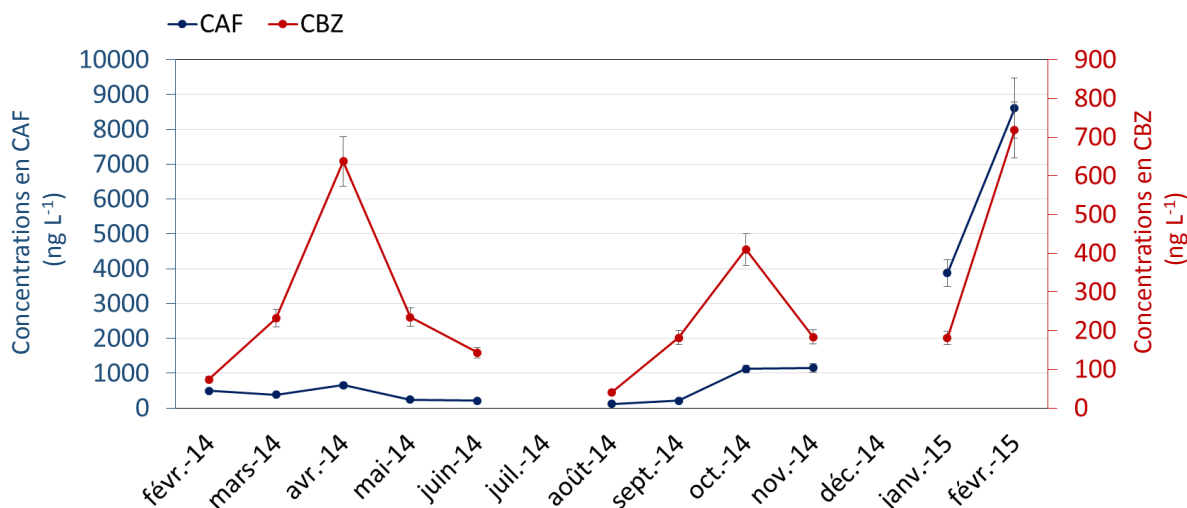


Figure 26. Concentrations mensuelles en CAF et CBZ dans La Marque, au point amont de la zone d'étude (LM1). Les barres d'erreurs de 20 % représentent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

L'évolution mensuelle des concentrations en CAF au cours du suivi 2014-2015 diffère entre une première période de février à septembre où les valeurs sont en moyenne de 330 ng L⁻¹ et une seconde période d'octobre à février où les concentrations sont nettement plus fortes, allant de 1 121 à 8 606 ng L⁻¹. La comparaison avec le seuil décrit par Sauvé et al. (2012) de 400 ng L⁻¹, permet de mettre en évidence une contamination fécale due à des apports d'eaux urbaines non traitées sur la période entre octobre 2014 et février 2015. Toutefois, les valeurs sont inférieures à ce seuil sur tout le reste du suivi (de février 2014 à septembre 2014).

Par ailleurs, Musolff et al. (2009) ont montré que la diminution de la concentration de CAF dans les eaux de surface est une conséquence de l'augmentation de température. La Figure 27 montre l'évolution des teneurs en CAF en fonction de la température de l'eau de La Marque.

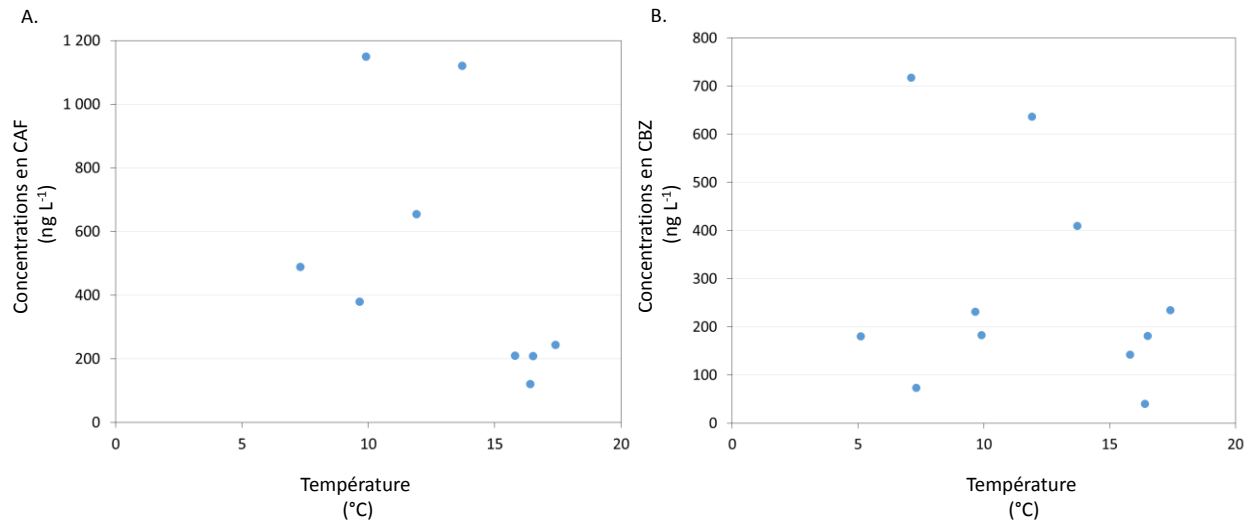


Figure 27. Représentation de la concentration en caféine (A.) et en carbamazépine (B.) en LM1, en fonction de la température des eaux de surface à l'exclusion des valeurs extrêmes de janvier et février 2015 pour la CAF, pour contenir l'échelle.

D'après cette figure, il n'existe pas de corrélation entre la teneur en CAF des eaux de La Marque et la température de l'eau. Néanmoins au-delà de 15 °C, les teneurs relevées sont plus faibles, de l'ordre de 200 ng L⁻¹. Ce constat est en accord avec la littérature (Veatch et Bernot, 2011 ; Musolff et al., 2009) et pourrait être liée à une durée de vie plus faible de la CAF dans le milieu aquatique durant les périodes estivales [meilleure biodégradation, (Veatch et Bernot, 2011)]. Vieno et al. (2005) et Daneshvar et al. (2010) ont mis en évidence ce phénomène pour d'autres molécules organiques (ibuprofen, diclofenac, ketoprofen, benzafrate, naproxène). Par ailleurs, les concentrations mensuelles de CAF ne sont pas reliées aux variations de débit dans La Marque (Figure 28).

Les concentrations de CBZ suivent une ligne de base moyenne de 159 ng L⁻¹ avec trois pics importants en avril (637 ng L⁻¹), octobre (410 ng L⁻¹) et février (718 ng L⁻¹). Les concentrations en CBZ ne semblent en aucun cas être reliées à la température des eaux de surface (Figure 27). En revanche, les maximums sont enregistrés lors des périodes de faibles débits de 0,32 à 0,66 m³ s⁻¹ en moyenne. Les périodes de hautes-eaux, caractérisées par de plus forts débits (février, juin à août, janvier), correspondent aux moments où les teneurs en CBZ sont les plus faibles. Cette relation entre la concentration en CBZ et le débit est clairement visible Figure 28.

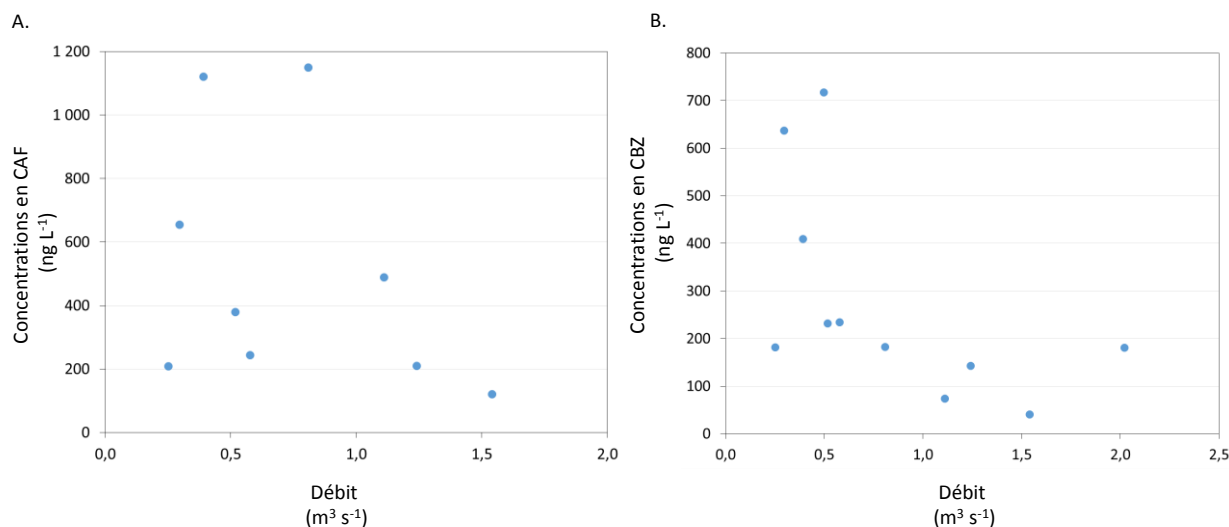


Figure 28. Représentation de la concentration en CAF (A.) et en CBZ (B.) en LM1, en fonction du débit de La Marque.

En effet, plus le débit augmente, plus la concentration en CBZ diminue. Cette observation a également été faite par Kolpin et al. (2004) pour certains polluants organiques marqueurs d'eaux usées dans la région de l'Iowa, avec des fréquences de détection plus importantes en périodes de faibles débits. Cette relation n'est pas linéaire ; cependant elle montre une dilution de cette molécule lors de périodes de hautes-eaux. Ainsi, à notre échelle temporelle de suivi, le lessivage des sols et les rejets des déversoirs d'orage ne contribuent pas à augmenter les concentrations en CBZ dans La Marque, contrairement à Cu et Pb dont l'origine des apports est plus variée.

Comme la CBZ est un traceur d'eaux usées traitées et non-traitées et que son temps de demi-vie est supérieur à 100 jours, nous pouvons estimer le nombre d'équivalent habitant qui correspond au(x) rejet(s) d'eaux usées non traitées dans La Marque. Premièrement, nous avons estimé la charge de CBZ ($0,29 \text{ mg j}^{-1} \text{ EH}^{-1}$) de la STEU de Villeneuve d'Ascq, correspondant à 150 000 EH. Deuxièmement, nous avons évalué la charge de CBZ totale (eaux usées traitées et non-traitées) et le nombre d'EH s'y rapportant (71 740), au point amont de notre site d'étude (LM1). Nous avons également pris en compte le nombre d'EH qui correspond à la charge d'eaux usées traitées par les 5 STEU en amont (38 583 EH ; cf. Chapitre II) afin d'obtenir un équivalent habitant pour les eaux usées non traitées en LM1. Ce raisonnement permet d'arriver à un total d'environ 33 000 EH. Le nombre d'EH représenté par le déversement d'eau usées traitées et non traitées équivaut au rejet de $10\,650 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$, soit 14 % du débit de la rivière ($74\,116 \text{ m}^3 \text{ j}^{-1}$). Ce

résultat est globalement en accord avec l'augmentation journalière moyenne entre 6 (printemps) et 21 % (été) de la hauteur d'eau, enregistrée lors des suivis HF qui a lieu entre 8 h et 20 h (cf. III-3., Figures 19 et 20). Cependant, il est à noter que le résultat concernant le nombre d'EH correspondant à un déversement d'eaux usées non traitées (33 000 EH) pose problème car le bassin versant en amont de Villeneuve d'Ascq est loin d'atteindre 70 000 EH (il se situerait plutôt autour de 40 000 EH). Alors même que le calcul est pertinent, ce sont en fait les hypothèses de départ concernant les concentrations en entrée de STEU qui sont probablement trop approximatives. Pour rappel, nous avons pris comme hypothèse que la concentration en CBZ en entrée de STEU était égale à la concentration relevée dans les effluents, partant de l'idée que son épuration au sein de la station était de 0 %. Or l'épuration maximale de cette molécule peut être de 20 % selon la littérature (Jekel et al., 2015 et références incluses), ce qui conduirait à une estimation plus importante de la charge entrante dans la station d'épuration ($0,36 \text{ mg j}^{-1} \text{ EH}^{-1}$). Cette deuxième estimation permet d'obtenir un résultat de 19 000 EH correspondant à la charge d'eaux usées brutes présente au point LM1. Afin d'envisager une estimation plus réaliste, il serait nécessaire de connaître la concentration en CBZ dans les eaux usées brutes arrivant en tête de la STEU de Villeneuve d'Ascq, mais aussi et surtout des principales STEU présentes en amont du site d'étude.

Le même raisonnement a été fait avec la caféine afin de confirmer ce résultat. Il reste une part de CAF dans les eaux usées traitées (69 ng L^{-1} en sortie de la STEU de Villeneuve d'Ascq). La part de CAF amenée par les 5 STEU en amont représenterait environ 3 % de la charge trouvée en LM1. La part de CAF issue des eaux usées traitées est donc négligeable et si l'on suppose un comportement conservatif de cette molécule, on peut admettre que sa concentration illustre le nombre d'équivalent habitant correspondant à l'apport d'eaux usées non traitées. Selon le même raisonnement que pour la CBZ, nous obtenons un nombre d'EH d'environ 23 000 avec comme concentration moyenne de CAF : 330 ng L^{-1} (moyenne sans les valeurs hautes enregistrée d'octobre à février 2015). La valeur du nombre d'EH est comme pour le cas de la CBZ probablement erronée. Ne connaissant pas la concentration en CAF dans les eaux usées brutes arrivant en tête de la STEU de Villeneuve d'Ascq ; notre calcul est basé sur l'hypothèse que l'épuration de cette molécule est de 99 % (d'après des données de la littérature). Si l'on passe à une épuration de cette molécule de 99,5 % au sein de la STEU ou que l'on se base sur une concentration moyenne en CAF dans les eaux usées brutes relevée dans la littérature (Tableau 15)

de $46\,120\text{ ng L}^{-1}$, alors on obtient des estimations respectives de 11 437 et de 3 422 EH pour ces deux nouvelles hypothèses de départ. Ces estimations montrent bien la grande variabilité du résultat et la nécessité de connaître précisément la concentration en CAF dans les eaux en entrée de tête de station pour pouvoir connaître le nombre d'EH correspondant à la charge d'eaux usées non traitées présente dans La Marque.

De plus il est important de rappeler que la CBZ, au contraire de la CAF, peut également provenir des effluents de fosses septiques présentes sur le bassin versant de La Marque. L'estimation par la CAF du nombre d'EH correspondant au déversement d'eaux usées non traitées dans le cours d'eau peut être complétée par le calcul à l'aide de la CBZ. Ce dernier permettra d'avoir une idée du nombre d'EH correspondant à la charge d'eaux usées traitées par des procédés de type fosse septique.

Finalement, les concentrations en CAF et en CBZ retrouvées en amont de notre zone d'étude (LM1) mettent en évidence la présence d'eaux usées non traitées dans La Marque mais la détermination du nombre d'EH responsable de ces rejets n'a pas pu être réellement estimée. N'ayant pas connaissance de l'existence d'un rejet unique et continu dans La Marque amont, nous émettons donc l'hypothèse que cette pollution serait majoritairement d'origine diffuse, c'est-à-dire due à la porosité des réseaux d'assainissements séparatifs ou semi-séparatifs. Par ailleurs, la présence de CBZ peut également être due aux nombreux systèmes d'assainissements non collectifs, très présent dans les zones plutôt rurales (comme c'est encore le cas pour La Marque amont). A cela s'ajoutent certaines habitations non reliées aux STEU présentes le long du cours d'eau avec des rejets directs dans la rivière sans prétraitements.

III.3. Conclusions

Au vu de l'occupation des sols, la station amont de notre zone d'étude (LM1) est localisée dans la partie péri-urbaine de La Marque où les surfaces agricoles et boisées sont encore dominantes. Pourtant, d'après les résultats des suivis en basse-fréquence et en haute-fréquence, le milieu est déjà largement impacté par les activités urbaines.

En effet, La Marque est fortement enrichie en azote et en phosphore, ce qui participe à son eutrophisation (et décline son état selon les critères de la DCE), observable par la présence accrue de macrophytes au printemps et en été. Ce déséquilibre du milieu aquatique a des conséquences sur les paramètres généraux tels que le dioxygène dissous et le pH qui présentent des valeurs plus basses en période estivale. De plus, des anoxies ponctuelles du cours d'eau ont été mises en évidence lors de forts événements pluvieux, en particulier ceux précédés par une longue période sèche, dues à l'apport important de matière organique biodégradable. Le contenu en ETM (Cu, Pb et Zn) dissous est constitué d'un « bruit de fond actuel » dont la valeur est globalement égale aux concentrations dans les eaux souterraines. A cette valeur de base s'ajoutent des augmentations de concentrations en fonction des événements pluvieux qui peuvent alors, dans le cas de Cu et Zn, dégrader l'état écologique du cours d'eau.

Les résultats de ce chapitre ont également révélé des augmentations de la hauteur d'eau de La Marque de 6 à 21 % au cours de la journée ainsi que des concentrations élevées en ammonium, caféine et carbamazépine. Cela indique la présence d'eaux usées traitées et non traitées dans le milieu. Enfin, il serait intéressant de calculer plus précisément le nombre d'EH responsable de rejets directs en affinant les hypothèses utilisées dans cette thèse et d'identifier ces sources ponctuelles ou diffuses afin de limiter voire de stopper ces apports. Une étude diagnostic dans le cadre du SAGE pourrait-être une action à entreprendre rapidement.

Chapitre IV – Fonctionnement d'un bassin de rétention d'eaux pluviales en milieu urbain

Au cours du projet OPUR et de ma thèse, le fonctionnement d'un autre système aquatique a été étudié. Il s'agit du lac du Héron, bassin de rétention d'eau pluviale qui se jette dans la Marque. Afin d'évaluer l'impact de ce système sur l'état de la rivière, plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées sur l'année 2014 visant à caractériser le contenu en contaminants et en sels nutritifs du lac, à évaluer sa capacité épuratoire et à estimer l'impact de son rejet sur la rivière. De plus, les données haute-fréquence, fournie par la bouée de l'AEAP en 2015 ont permis de mieux appréhender la dynamique de la production primaire, qui est une problématique récurrente pour la MEL (Métropole Européenne de Lille), gestionnaire de ce bassin d'orage.

Le chapitre IV compile les données provenant des eaux et des sédiments de surface du lac du Héron, un bassin de rétention d'eaux pluviales, situé à Villeneuve d'Ascq. La première partie de ce chapitre est sous forme d'article, en préparation, qui sera prochainement soumis dans une revue à comité de lecture de rang A (*Environmental Science : Processes and Impacts*). Il traite du fonctionnement du lac du Héron et de l'estimation de l'impact de son déversement sur La Marque Rivière. La seconde partie de ce chapitre se base sur le suivi haute-fréquence obtenu grâce à la bouée de l'AEAP. Les données enregistrées entre mars et décembre 2015 sont celles relatives aux paramètres physico-chimiques et aux pigments photosynthétiques.

IV.1. Capacité épuratoire du lac du Héron

Stormwater ponds became an alternative management during the last decades in order to avoid flooding and to contain rainwaters and runoff waters in urban areas where impervious land covers have increased. The second goal of this kind of basin is to treat this waters which can be contaminated with nitrogen, phosphorus, metals and organic micro-pollutants by using natural methods as settlement for example, to minimise the impact of these inputs to the natural receiving aquatic system. This study aims to better understand the behavior of a wet stormwater pond, the

Heron Lake (33 ha) located in the city of Villeneuve d'Ascq in northern France through different indicators (trace metals, PAH, PCB, caffeine and carbamazepine, nutrients and pathogens). Our results from monthly monitoring and spatial screening on water and sediment samplings highlights (i) the presence of wastewater inputs into the Heron Lake; (ii) a globally efficient removal rate from the entrance to the outlet of the basin; (iii) highly contaminated sediments at the entrance channel with metals, PAHs and PCB which need to be dredged as soon as possible; (iv) eutrophication of this pond because of still high nutrients contents in waters and sediments, leading to the development of an invasive macrophyte, the *Elodea Nuttallii*; and (v) a negligible impact, at this monitoring scale, of the discharge from the lake to the natural watercourse, the Marque River.

Keywords: stormwater pond, water runoff, waste water, nutrient, micro-pollutants, efficiency removal, pressure and impact.

IV.1.a. Introduction

The large increase of impervious land cover in urban area during the last decades led to the construction of many stormwater ponds. Firstly constructed in order to prevent flooding and/or to drain wetlands, their functions were broadened to the treatment of runoff stormwater to protect the receiving natural ecosystems from pollution. Treatments are generally based on settlement processes (Marsalek et al., 2005) since runoff pollution is mainly bound to particles (Gaspéri et al., 2009; Rule et al., 2006; Pitt et al., 2004; Gromaire-Mertz et al., 1999). Bacterial degradation processes could also occur in such constructed wetlands (Tixier et al., 2011). Runoff water quality depends on the local situation (*e.g.* runoff on roofs or pavement, road traffic, agricultural practices) and could be highly contaminated by Suspended Particles Matter⁷ (SPM; Athayde et al., 1983), trace metals (Huber et al., 2016; Robert-Sainte et al., 2009; Davis et al., 2001; Gromaire-Mertz et al., 1999), Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) (Krein and Schorer, 2000), pesticides (Richards et al., 2016) or bacteria (Paule-Mercado et al., 2016; Paule et al., 2015). In addition to these anthropogenic pressures, stormwater basins could also receive untreated wastewater due to the management of sewage overflows during storm events or leakages into the sewer systems. Furthermore, runoffs in urban areas contain less nitrogen and phosphorus than wastewater treatment plant (WWTP) effluents (Graças-Silva, 2014). Consequently, untreated wastewater inputs in stormwater ponds could lead to the increase of

nutrients contents. In this case, an additional challenge for the management of stormwater ponds is to control the enrichment in nutrients and as a result to limit the eutrophication of this aquatic system. Indeed, this process could disturb the quality of the aquatic system and lead to the development of invasive species (*e.g.* macrophytes) which could have several impacts on the management of the risk of flooding (*e.g.* clogging pumps of the water pond). Another challenge when the pond is also used for leisure activities is to limit blooms of cyanobacteria which could release toxins in the waters.

To integrate the different goals, two main types of basins exist (Tixier et al., 2011; Marsalek et al., 2005): (i) ponds which are partly or completely empty between two storm events and (ii) wet ponds which are permanently kept at a certain level of water storage and allow the existence of aquatic habitats. The dimensions are also an important factor considering the capacity to integrate high storm events, the residence time of the water, and for example the depth to avoid the transport and/or the release of suspended materials in the entire area, in case of important events.

This study is dedicated to the behavior of a large constructed wet stormwater pond (the Heron Lake in Northern France). The aims of this publication are: (i) to assess the contamination of this basin through the analysis of targeted substances (nutrients, trace metals and organic micropollutants: PAHs, PCB, caffeine and carbamazepine); (ii) to evaluate the treatment capacity of such pollutants; and (iii) to quantify the impact of the treated water on the quality of the receiving river (The Marque River).

IV.1.b. Material and methods

IV.1.b.i. Study area

The Heron Lake is a stormwater management facility of 33 ha constructed in the 70's (Figure 29). Its volume is estimated at 634 000 m³, with an average and maximal depths of 1.5 m and 2.5 m, respectively. It receives the runoff water of the city of Villeneuve d'Ascq (64 000 inhabitants) pretreated by 5 successive smaller ponds but also direct inputs of runoff and sewage waters. Overall, these 6 lakes drain off water runoff from 1 440 ha of impervious areas (mainly pavement, streets, car parks and highways) and to a lesser extent, untreated urban waste waters. As reported by the Lille European Metropolis services (MEL), the runoff coefficient is estimated at 0.47 in this area. Otherwise the water level in the Heron Lake is controlled by three automatic

pumps (each of them has a capacity of 750 L s^{-1}). This system is located at the outlet and ensures the discharge of the water into a natural watercourse, The Marque River (average water flow of $0.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in 2014-2015; Ivanovsky et al., 2016). This discharge is representing an annual average of 7 % of the river flow. For example, in 2014, a total average discharge of $196\,161 \text{ m}^3$ to the river has been recorded. Finally, the residence time of the water within the Heron Lake is estimated around 2 to 3 months (MEL, 2016).

In addition to the water management purpose, these lakes have been converted to a recreational area, open to the public with several activities (walking and running, fishing and bird sanctuary). In 2013, sailing stopped due to the presence of high density of macrophytes (principally *Elodea Nuttallii*) within the lake. Additionally, the senescence of the macrophytes at the middle of summer induces visual and odor nuisances and causes recurrently the clogging of the pumps.

IV.1.b.ii. Sampling, pre-treatment of the samples and in-situ measurements

Surface waters at the entrance (station 2, Figure 29) and at the outlet (station 12, Figure 29) of the lake were sampled monthly during one year (from February 2014 to February 2015) from a small boat. Then, the year 2015 will be notified only to February within the whole paper to differentiate those two months. Additionally, a spatial screening has been performed in January 2015 with 11 samples of surface waters and surface sediments (0-2 cm) in order to get a spatial view of the pollutant distribution within the entire lake (stations 2-12, Figure 29). An additional site (station 1, Figure 29) has been sampled, located in the channel entrance of the lake where a large sedimentation of SPM occurs.

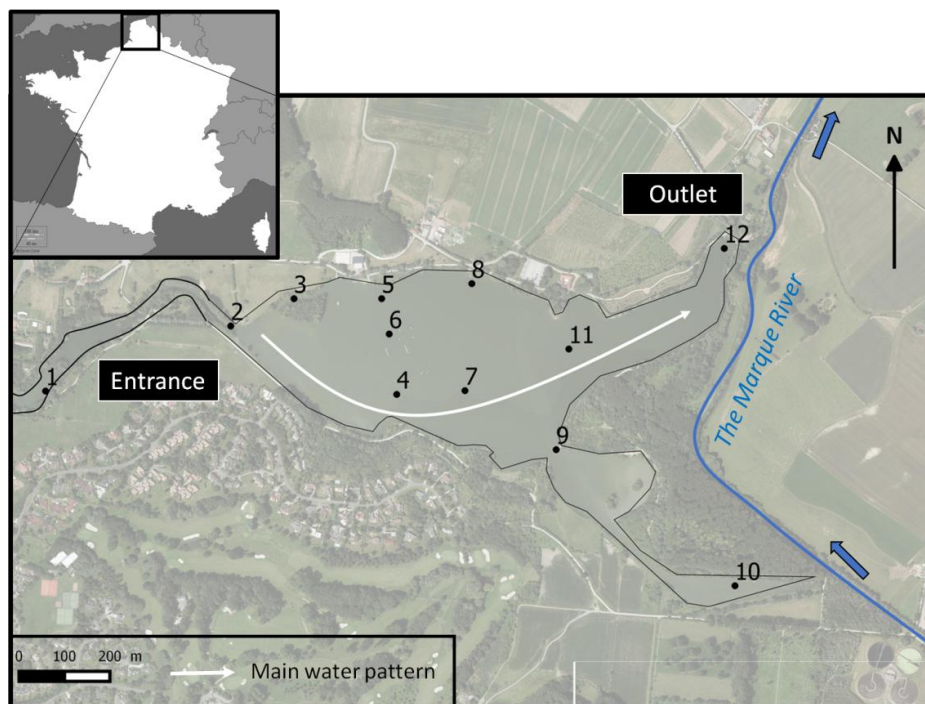


Figure 29. Location of the study area and sampling sites for the monthly monitoring (stations 2 and 12) and for the spatial screening in January 2015 (stations 1 to 12). The white arrow represents the main water flow through the lake.

For trace metals analysis, surface waters were sampled using perfluoroalkoxy bottles previously washed with nitric acid (10 % v/v, Fisher Chemical suprapure, 65 %) and rinsed thoroughly with ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Water samples were filtered on site (0.45 μm , cellulose acetate, Sartorius), acidified with ultra-pure nitric acid (2 % v/v, Fisher Chemical Optima grade, 67-69 %) and stored in the dark at 4°C prior to analysis.

Aliquots of filtrated samples were stored in glass tubes, previously pyrolyzed at 450°C during 24 h for DOC analysis. For organic micro-pollutants, sampling bottles in amber glass were washed using successive batch mixtures: detergent of a basic solution (Decon90®, 5 % v/v), HCl (10 % v/v, Merck suprapure) and finally, soaking and rinsing with ultrapure water. Water samples were filtered in the lab at 0.7 μm using GF/F Whatman filters, within 24 h after the sampling campaign.

Surface sediments were sampled using a manual corer equipped with a Perspex tube (length of 35 cm and internal diameter of 7.5 cm). Only the 2 first centimeters of the sediment core were taken into account for this study. Back to the laboratory, the sediments were dried under a laminar flow

hood. Afterwards, the samples were gently crushed and sieved to keep the fraction lower than 63 μm .

The average rainfall between the data recorded at the closest station (*i.e.* < 2 km from the lake) by the MEL and at the meteorological station of the city of Lesquin was used as the daily pluviometry. The data relative to the water outflow of the lake were also provided by the MEL.

IV.1.b.iii. Water analysis

Anions (NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) and ammonium (NH_4^+) were analyzed by ion chromatography (ThermoFisher ICS-5000 with a conductimetric detection). Dissolved Organic Carbon (DOC) concentrations were determined using a TOC-meter (Shimadzu, TOC-V_{CSH}). Trace metal contents (Cu, Pb and Zn) were achieved using an Inductively Coupled Plasma – Mass Spectroscopy (ICP-MS, Thermo Elemental X-Series).

Prior to the extraction of caffeine and carbamazepine from waters, samples were spiked at 1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ with pentachloronitrobenzene as internal standard¹⁸. Solid Phase Extractions (SPE) were then performed using BondElut Plexa cartridges (200 mg, 6 mL Agilent Technologies) previously conditioned by successive additions of 5 mL of ethyl acetate, 5 mL of methanol and 10 mL of MilliQ water. A volume of 750 mL of filtered water were percolated at an average rate of 1 mL per minute. Cartridges were then washed with 5 mL of MilliQ water and dried under a nitrogen stream. Analytes were eluted with 6 mL of ethyl acetate and 6 mL of methanol, and the final volume was reduced to 500 μL . Targeted compounds were analyzed using a ThermoScientific Trace 1300 Gas Chromatograph – Mass Spectroscopy (GC-MS) equipped with a deactivated fused-silica guard column (5 m, 0.25 mm i.d.) and a fused-silica mid-polarity capillary column (TraceGold 35-MS, ThermoScientific, 60 m length, 0.25 mm i.d., 0.25 μm film thickness) and coupled to a ThermoScientific ISQ-LT mass spectrometer (MS).

The average dissolved PAH concentrations in the water column during the screening in January 2015 were determined at each site using polyethylene polymeric passive samplers. 100 μm polyethylene sheets were prepared and preloaded with 5 performance reference compounds (*i.e.* acenaphthene-d10, anthracene-d10, benzo[a]anthracene-d12, benzo[a]pyrene-d12, dibenzo[a,h]anthracene-d14) as described in Belles et al. (2016a) and were exposed for a 21 days period in the water column (January 2015). After exposure, the passive samplers were rinsed with

deionized water and extracted 3 times during 24 h in 40 mL of dichloromethane spiked with a solution containing a set of internal standards (SI-3). The 3 extracts were combined and reduced in volume (100 μ L) for the chromatographic analysis (Agilent 7890B series-5977 MSD operated in single ion monitoring mode; SI-2). The averaged water concentrations of the selected sites were derived from the amount of PAH sampled by the polyethylene sheets following the mass transfer model described in Belles et al. (2016a).

IV.1.b.iv. Sediment analysis

Total element contents, *i.e.*, Al, Cu, Pb and Zn were determined after the total mineralization of dry samples (200 mg) using a mixture of nitric and hydrofluoric acids, and aqua regia, following the protocol of Lesven et al. (2009). Concentrations in the supernatants after filtration were analyzed by ICP-OES after calibration of the spectrometer. Standard reference materials (MESS3, PACS3) were used to validate the extraction procedure and the results are displayed in the supporting information section (SI-3).

For PAH and PCB analysis in surface sediments, the collected samples were extracted according to Belles et al. (2016b) (SI-4). The chromatographic determination was conducted in the same conditions as for polyethylene passive samplers but for a larger compounds set including 8 PCB (SI-4).

Phosphorus contents in surface sediments were assessed using the total extraction procedure detailed in Ruban et al. (2001) and Ruban et al. (1999). After calcination of the sediment samples at 450 °C during 3 h, 200 mg were digested with 20 mL of a 3.5 M HCl solution. The supernatant was then filtered at 0.45 μ m (Sartorius, cellulose acetate membrane) and analyzed by ICP-OES (λ = 177.213 nm). Fractionation of phosphorus was also performed using the modified sequential extraction procedure proposed by Ruban et al. (2001). The method gives access to three groups of sedimentary solid fractions: (i) exchangeable fraction (NaOH 1 M); (ii) internalized reactive fraction (HCl 1 M); and finally, (iii) residual fraction (acid mineralization previously described for total element content). The inorganic phosphorus content is related to the extraction by NaOH and HCl. The organic phosphorus content is deduced from the total and inorganic fractions. For quality purpose, this protocol was applied to the certified reference materiel (CRM) 684 with a recovery in the range of 88-115 % (SI-6).

IV.1.b.v. Load of pollutants and contribution of the lake to the receiving watercourse

An annual average load (F_X) for every compound concentration recorded in the dissolved phase during the monthly monitoring (13 samples), is calculated using the following equation (Eqn. 2):

$$F_X = \frac{\sum_{i=1}^{13} C_{i,X}^o \times V_{T,i}}{13} \times 12 \quad \text{Eqn. 2}$$

with $C_{i,X}^o$ the dissolved compound X concentration for each i month and $V_{T,i}$ the monthly total discharge volume from the lake to the river. This load is compared to the one of the Marque River upstream, calculated with the same equation. Note that $V_{T,i}$ for the Marque River is recorded daily at Bouvines, the station of the Regional Environmental Agency; and the data of the $V_{T,i}$ for the lake is recorded daily by the MEL.

IV.1.c. Results and discussion

IV.1.c.i. Trace metals

Trace metals (Cu, Pb and Zn) have been monthly analyzed in waters during the monitoring period (from Feb. 2014 to Feb. 2015) (Table 16). The concentrations at the entrance (station 2, Figure 29) present annual averages of $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV 47 %) for Cu, $0.38 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV 78 %) for Pb and $16 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV 91 %) for Zn (Table 16). The temporal variability of trace metal concentration within the lake is relatively high with coefficients of variation from 50 to 100 %. This variability is probably due to the nature and the intensity of the discharges upstream. These inputs can on one hand, additionally mix up overlying waters and on the other hand, remobilize anoxic surface polluted sediments which can also participate to these variations because of punctual releasing of trace metals. Indeed, some authors (Atkinson et al, 2007; Eggleton and Thomas, 2004) highlight that the releasing of some trace metal elements (e.g. Pb, Zn and Cu) are favored with low oxygen content in overlying waters and with remobilization of the sediment.

A comparison has been undertaken between the concentrations at the entrance of the lake and at its outlet in order to assess the treatment efficiency. Remind that the residence time of the waters has been estimated from 2 to 3 months within the lake. Consequently, the removal rate proposed in this study contains a part of uncertainty because of the daily comparison between the entrance and the outlet. The general trend during the monthly monitoring shows a gradient from the entrance to the outlet with an average removal rates of 22 % for Cu, 53 % for Pb and 76 % for

Zn, corresponding to average concentrations at the outlet of $0.72 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV 91 %) for Cu, $0.12 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV 94 %) for Pb and $2.5 \mu\text{g L}^{-1}$ (CV 111 %) for Zn (Table 16). However, significant higher concentrations at the outlet than at the entrance have been punctually noticed (Cu in September 2014, February 2015 and Pb in March 2014; SI-7). For instance, the apparent higher content at the outlet observed in September ($0.38 \mu\text{g L}^{-1}$) is in fact due to a very low value of the concentration at the entrance ($0.30 \mu\text{g L}^{-1}$ compared to the annual average of $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$), showing that the content of the pollutant inputs in this system can be highly variable.

Furthermore, a comparison between the annual average concentrations of Cu, Pb and Zn at the entrance and at the outlet of the lake (Table 16) and the annual-average of the Environmental Quality Standards (AA-EQS: 1.0, 1.2 and $7.8 \mu\text{g L}^{-1}$ respectively for Cu, Pb and Zn) has been undertaken in order to estimate the enrichment level of the surface water. Although this stormwater is not considered by the Water Framework Directive, this comparison highlights that the average concentrations of Cu and Pb are lower than the AA-EQS, both at the entrance and the outlet of the lake. However, the mean content of Zn at the entrance ($16 \mu\text{g L}^{-1}$) is higher than the corresponding AA-EQS and the efficient removal rate (76 %) provides a concentration of Zn at the outlet below this AA-EQS. Consequently, the treatment processes within the lake are efficient and permit to obtain low trace metals concentrations prior to the discharge to The Marque River.

Studies on the water quality in urban area are focusing on the total metal fraction. By comparison with the literature, dissolved metals concentrations in surface waters of the Heron lake are lower than total metal concentrations reported in other stormwater ponds (Tixier et al., 2012), storm sewers (Zgheib et al., 2012), combined sewer overflows (Gaspéri et al., 2012) and wet weather flow (Gromaire et al., 2002) (Table 16). In the Table 16, the dissolved concentrations found in combined sewer overflows (Gaspéri et al., 2012) are also reported and values are higher than those found in the Heron Lake. The low metal contents in the water column are principally due to the fact that metals are preferentially bound to particles, except for Zn which can be also present at significant concentration in the dissolved phase. This literature reports that the metal concentrations in surface water are dependent of the land uses in the catchment [*i.e.* residential, urbanized, commercial; (Zgheib et al., 2012)], the automobile traffic [*e.g.* vehicle brake emission; (Tixier et al., 2012)], the runoff on different type of roofs [*e.g.* tile or zinc; (Gromaire et al., 2002)], the type of sewers (*i.e.* combined or separate) and consequently the number of inhabitants

(Gaspéri et al., 2012; Zgheib et al., 2012). Otherwise, metal contents in waters at the entrance of the Heron Lake highlight the pretreatment occurring in the entrance channel and also partly in smaller ponds upstream which enhance settling processes.

Finally, in order to assess the impact of this water discharge on the receiving environment, the annual load of the dissolved trace metals has been calculated and compared to the contents of The Marque watercourse (average of $1.0 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cu, $0.20 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and $13 \mu\text{g L}^{-1}$ for Zn). The total amounts of Cu, Pb and Zn discharge annually into the river are respectively of 2.5, 0.37 and 6.4 kg (Table 17). This annual load corresponds to a contribution of 6.2 % for Cu, 5 % for Pb and 1.8 % for Zn of the total amount of trace metals in The Marque River (Table 17) and induces a slight dilution of the watercourse from 1.4 % for Cu to 5.4 % for Zn (Table 17). However, this relatively low impact on the river, hides punctual significant discharges as for example in February 2015 with 19 % of contribution for Cu and in August 2014 with 8.4 % for Zn. The contribution in February is due to a large decrease of Cu concentration by dilution effect in the river and the one in August depends of an intense rain of 13 mm resulted in a significant load of Zn into the lake.

Total concentrations of trace metals have been analyzed in the surface sediment. The values were lower within the lake [average concentrations from station 2 to 12, Figure 29: 16 mg kg^{-1} (CV 30 %) for Cu, 23 mg kg^{-1} (CV 26 %) for Pb and 112 mg kg^{-1} (CV 38 %) for Zn], and especially at the outlet [station 12, Figure 29: 10 mg kg^{-1} for Cu, 18 mg kg^{-1} for Pb and 72 mg kg^{-1} for Zn] compared to the channel entrance (*i.e.* upstream part of the pond, station 1, Figure 29) with concentrations of 176 mg kg^{-1} for Cu, 166 mg kg^{-1} for Pb and $1\,409 \text{ mg kg}^{-1}$ for Zn (Table 18). These concentrations are similar to those reported in other stormwater ponds (Tixier et al., 2012; Gallagher et al., 2011) with the concentrations of Cu from 28 to 351 mg kg^{-1} , of Pb from 18 to 166 mg kg^{-1} and of Zn from 114 to $1\,260 \text{ mg kg}^{-1}$ (Table 18). In the channel entrance, the metal concentrations in surface sediments are also in the low range of the contents found in stormsewers (Zgheib et al., 2012) which are from 217 to $4\,049 \text{ mg kg}^{-1}$ for Cu, up to $1\,000 \text{ mg kg}^{-1}$ for Pb and from 1 087 to $11\,818 \text{ mg kg}^{-1}$ for Zn (Table 18). These observations highlight (i) that the Heron lake catchment is less urbanized than the study of Zgheib et al. (2012) located in Paris and its suburbs and (ii) that natural treatment processes occurring in the ponds upstream are efficient.

Table 16. Dissolved concentrations at the entrance and the outlet of the Heron Lake during the monthly monitoring from February 2014 to February 2015. Average values performed on 13 samples except for caffeine and carbamazepine (respectively 11 and 12 samples) due to technical issues. Comparison with another stormwater pond⁽¹⁾ (Tixier et al., 2012), storm sewers⁽²⁾ (Zgheib et al., 2012), CSOs⁽³⁾ (Gaspéri et al., 2012) and wet weather flow⁽⁴⁾ (Gromaire et al., 2002). No value are defined by “-“, concentrations on total fraction (dissolved+particulate) are represented by “*” and dissolved fraction is represented by “**”. ^(X)Total content of PAH (light + heavy) are issued from the spatial screening in January 2015. Abbreviations: TKN: Total Kjeldahl Nitrogen; TP: Total Phosphorus; CSOs: Combined Sewer Overflows; CAF: caffeine; CBZ: carbamazepine.

Surface water	Entrance Heron Lake Min-max (mean** ± CV %)	Outlet Heron Lake Min-max (mean** ± CV %)	Stormwater pond ⁽¹⁾ min-max	Storm Sewers ⁽²⁾ min-max (median)	CSOs ⁽³⁾ min-max	Wet Weather Flow ⁽⁴⁾ min-max
NH ₄ ⁺ mgN L ⁻¹	<0.02-5.2 (1.6 ± 98 %)	<0.02-0.59 (0.12 ± 139 %)	0.63-3.2 TKN	<2-16 TKN	3.3-9.3	-
PO ₄ ³⁻ mgP L ⁻¹	0.07-0.78 (0.42 ± 57 %)	<0.07-0.80 (0.32 ± 68 %)	<0.03-0.37 TP	0.30-3.5 TP	0.5-1.4	-
NO ₃ ⁻ mgN L ⁻¹	<0.10-4.6 (0.71 ± 172 %)	<0.1-4.4 (0.54 ± 220 %)	-	-	-	-
Cu µg L ⁻¹	0.30-1.9 (1.1 ± 47 %)	0.36-2.3 (0.72 ± 91 %)	<0.56-42	30-220* (55)	86-134* <0.02**	58-208*
Pb µg L ⁻¹	0.10-0.82 (0.38 ± 78 %)	<0.01-0.41 (0.12 ± 94 %)	<1.98-18	<10-129* (27)	46-175* <10**	132-377*
Zn µg L ⁻¹	1.5-40 (16 ± 91 %)	<0.10-11 (2.5 ± 111 %)	9.8-192	130-520* (270)	658-1 137* 93**	1 024-3 343*
CAF ng L ⁻¹	11-4 797 (706 ± 203 %)	6-1 121 (156 ± 208 %)	-	-	-	-
CBZ ng L ⁻¹	18-591 (146 ± 114 %)	15-545 (105 ± 140 %)	-	-	-	-
PAH ^(X) ng L ⁻¹	100 (light = 89) (heavy = 11)	113 (light = 109) (heavy = 4,0)	-	770-6 140 ⁽³⁾	980-2 580	-

Table 17. Annual discharge and average contribution of the Heron Lake (HL) to the Marque River (MR). Total volume discharged from the lake to the river in 2014 was $2.9 \cdot 10^6 \text{ m}^3$. The enrichment factor is calculated as the ratio between the difference of downstream and upstream load and the upstream load for each parameter.

2014-2015	Annual load (kg)		Annual average contribution (%)	Concentration factor (%)
	HL	MR		
NO_3^-	2 254	160 974	1,4	-6.9
NH_4^+	319	78 392	0.41	-7.0
PO_4^{3-}	880	18 017	4.7	-0.9
Cu	2.5	38	6.2	-1.4
Pb	0.37	6.9	5.0	-2.4
Zn	6.4	341	1.8	-5.4
CAF	0.54	37	1.4	-5.1
CBZ	0.33	18	1.7	-5.1
Water Flow ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	0.087	1.1	7.2	-

Trace metal concentrations in sediments were also compared to the regional geochemical background in order to assess the enrichment factor (EF) of Cu, Pb and Zn in the Heron Lake (Eqn. 3). The study area, which is located on sandy clay deposits and chalk-limestones (Sterckeman et al., 2002) is represented by the deep horizons of the regional reference system which are loess deposits in the Hauts-de-France Region (Sterckeman et al., 2006).

$$\text{EF} = \frac{\left(\frac{[\text{Me}]}{[\text{Al}]}\right)_{\text{sample}}}{\left(\frac{[\text{Me}]}{[\text{Al}]}\right)_{\text{Geo}}} \quad \text{Eqn. 3}$$

with [Me] and [Al] the metal concentrations of Me (where Me = Cu, Pb or Zn) and Al, respectively; Geo are related to the regional geochemical background.

Results show high EF in the upstream part of the stormwater management pond (*i.e.* channel entrance) for Cu (EF = 16), Pb (EF = 12) and Zn (EF = 33) and confirm the efficient settling processes before the entrance into the lake. Metal concentrations in surface sediments of the rest of the lake are close to the regional geochemical background with EF from 1 to 2 for Cu and Pb and up to 4 for Zn, showing an only moderate accumulation of these trace metals in this pond.

Table 18. Concentration of phosphorous, trace metals (Cu, Zn and Pb), PAH and PCB in the sediments of the Heron Lake [content in the entrance channel (station N°1) and average concentrations within the lake (stations 2-12)]. Comparison with other stormwater ponds, stormwater sewers deposition, and sediment effect concentrations. Abbreviations: PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; PCB: PolyChlorinated Biphenyl. PAH and PCB substances are detailed in the section IV-2.b.

Sediment	The Heron Lake		Stormwater Pond		Stormwater sewers	Sediment effect concentrations	
	Central part min-max (mean $\pm$ CV %)	Channel entrance	Tixier et al., 2012 min-max	Gallagher et al., 2011 (mean)	Zgheib et al., 2012 min-max	De Deckere et al., 2011	
						Consensus 1	Consensus 2
P_{tot} mg kg⁻¹	902-2 494 (1 743 $\pm$ 32 %)	3 688	378-1 310	-	-		
P_{inorg} mg kg⁻¹	611-1 896 (1 379 $\pm$ 33 %)	2 428	-	-	-		
P_{org} mg kg⁻¹	166-661 (411 $\pm$ 42 %)	1 260	-	-	-		
Cu mg kg⁻¹	10-23 (16 $\pm$ 30 %)	176	28-351	(47)	217-4 049	14	60
Pb mg kg⁻¹	15-32 (23 $\pm$ 26 %)	166	18-166	(25)	<DL-1 000	25	118
Zn mg kg⁻¹	49-176 (112 $\pm$ 38 %)	1 409	114-1 260	(189)	1 087-11 818	146	800
Light PAHs µg kg⁻¹	36-307 (161 $\pm$ 60 %)	1 535	< 220-28 200	(4 924)	3 500-17 000	520	16 400
Heavy PAHs µg kg⁻¹	81-1 496 (491 $\pm$ 87 %)	10 826				1 230	5 560
PCB µg kg⁻¹	11-321 (114 $\pm$ 84 %)	3 807	-	-	<DL-280	4.08	44.8

Furthermore, trace metal concentrations in sediments within the lake are globally lower than the consensus 1 and 2, defined by De Deckere et al. (2011) for Cu (14 and 60 mg kg⁻¹), Pb (25 and 118 mg kg⁻¹) and globally for Zn (146 and 800 mg kg⁻¹). However, in the entrance channel, concentrations of trace metals are higher than these index values of 1 535 mg kg⁻¹ for Zn, of 176 mg kg⁻¹ for Cu and of 166 mg kg⁻¹ for Pb. This information suggests that the ecosystem quality in the channel is highly degraded. Thus, in order to avoid the spreading of the particulate pollution over the whole surface sediment of the lake, this channel (where the sedimentation rate is so high that the water level does not exceed ten centimeters) should be dredged as soon as possible.

IV.1.c.ii. PAHs and PCB

6 light PAHs (*i.e.* $\leq$ to 3 cycles) [naphthalene (Nap), acenaphthylene (Acy), acenaphthene (Ace), fluorene (Flo), phenanthrene (Phe), anthracene (Ant)], 10 heavy PAHs (*i.e.* $>$ 3 cycles) [fluoranthene (Fla), pyrene (Pyr), chrysene (Chr), benzo[a]anthracene (BaA), benzo[k]fluoranthene and benzo[f]fluoranthene (Bb+kF), benzo[a]pyrene (BaP), dibenzo[ah]anthracene (DBA), indeno[1,2,3-c,d]pyrene (IP), benzo[ghi]perylene (BP)] and 8 PCB (28, 31, 52, 101, 118, 138, 153, 180) were investigated in the water phase and in the surface sediments of the lake for only one sampling period (January).

In surface water, the sum of the light PAHs has an average concentration of 101 ng L⁻¹ (CV 12 %) within the lake (average of the 12 sampling stations), which is largely above the average concentration of heavy PAHs (6.6 ng L⁻¹, CV 49 %) and consistent with the fact that light PAHs are dominant in the dissolved phase (Gaspéri et al., 2012). The dissolved concentrations of heavy PAHs are significantly higher in the western part of the lake than in the eastern one (there is a 60 % reduction of the heavy PAHs from the entrance to the outlet of the lake, Table 16). On the contrary, the dissolved concentration of the light PAHs is similar across the entire expanse of the lake, therefore almost no retention of dissolved light PAHs is observed in this pond.

Concentrations of Σ 16PAHs (light and heavy) in the channel entrance and within the lake (134 ng L⁻¹ and 107 ng L⁻¹, respectively), are below the contents found in CSOs (Combined Sewer Overflows) (980-2 580 ng L⁻¹; Gaspéri et al., 2012), stormwater sewers (770-6 140 ng L⁻¹; Gaspéri et al., 2012) and in wastewater overflows (200-1 220 ng L⁻¹; Gaspéri et al., 2012) (Table 16), probably because of a smaller ratio between the number of inhabitants and the water flow discharged. Note that PAHs concentrations are below Environmental Quality Standards

(EQS). This comparison is undertaken between the benzo(a)pyrene concentration (0.12 ng L^{-1} in the entrance channel and 0.04 ng L^{-1} within the lake) and the annual average of EQS (6.3 ng L^{-1}). This PAH is considered as the PAH marker according to the French directive of 27th September 2015 and the directive 2013/39/UE which modifies the Water Framework Directives 2000/60/CE and 2008/105/CE.

Average concentrations of light and heavy PAHs in surface sediments within the lake are $161 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (CV 60 %) and $491 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (CV 87 %) respectively (Table 18) which are lower than the concentrations reported by Tixier et al. (2012) and Gallagher et al. (2011) in a stormwater pond (Table 18). Furthermore, contents within the lake are strongly below the values found in stormwater sewers reported by Zgheib et al. (2012) (from 3 500 to 17 000 ng g^{-1} ; Table 18). On the contrary PAHs concentrations in the channel entrance are comparable to those reported in the literature with respectively concentrations of heavy PAH and light PAH, 22 and 9 folds higher than in the central part of the pond (Tixier et al., 2012; Zgheib et al., 2012; Gallagher et al., 2011; Table 18). Furthermore, as for trace metal, PAHs concentrations in sediments within the lake are globally lower than the consensus 1 and 2, defined by De Deckere et al. (2011) for light PAHs (520 and $16\,400 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$) and heavy PAHs ($1\,230$ and $5\,560 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$). In the entrance channel, concentrations of PAHs are higher than these indices with values of $1\,535 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ for light PAHs and of $10\,826 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ for heavy PAHs. This result confirms the fact that the entrance channel has to be dredged carefully to avoid in the future dispersion of pollutants when the flow increases during rainy events.

The ratio between the concentrations of light and heavy PAHs in sediments was calculated in order to assess their main sources (Net et al., 2015; De Luca et al., 2005). Indeed, the smaller ratio $\frac{\text{light PAH}}{\text{heavy PAH}}$, the higher the prevalence of pyrolytic origin. During the screening, results present a ratio with an average of 0.02 within the lake clearly defining a pyrolytic contribution. It has to be noticed that the higher retention of heavy PAHs occurring within the entrance channel and/or previous ponds does not modify the interpretation of this ratio as it would have been even smaller. The pyrolytic origin is one of the two main anthropogenic origins of the PAH and the most frequent in aquatic systems with the petrogenic origin, according for example to De Luca et al. (2005) and Stout et al. (2004). Yunker et al. (2002) describes others ratios which also contribute to the assessment of the origin of PAHs as: (i) $\text{Ant}/(\text{Ant}+\text{Phe})$; (ii) $\text{Fla}/(\text{Fla}+\text{Pyr})$; (iii)

BaA/(BaA+Chr); and (iv) IP/(IP+BP). Indeed, ratios crossings (SI-8) confirm that the main origin is pyrolytic, and suggest that the main source comes from the combustion of coal or wood for example. IP/(IP+BP) is the only one index indicating a petroleum combustion origin. However, Ant/(Ant+Phe) index highlights a mixing of petroleum and combustion origins. These results are surprising considering the relatively dense road infrastructure and traffic in the area and it could have been supposed a higher impact of vehicles than the indices suggest.

A similar trend considering the retention is observed for PCB with an average concentration in the entrance channel of $3\,807\text{ ng g}^{-1}$ and a concentration of 114 ng g^{-1} (CV 84 %) in the central part of the lake. A core sampled in 2012 at the entrance of the lake was analyzed every centimeter and reveals an average concentration of the 7 PCB (28, 52, 101, 118, 153, 138, 180) in surface sediment of 395 ng g^{-1} , which is consistent with the results of January 2015. The depth profile of PCB concentrations exhibits also a gradient with lower values in the bottom of the core (down to 35 ng g^{-1}). Although PCB was banned in France since 1987, results indicate a recent enrichment in sediments and especially at the entrance, probably due to leaks from old and non-decontaminated equipment abandoned in the environment. Concentrations of PCB in the surface sediments of the Heron Lake at the entrance (248 ng g^{-1}) are similar to those found in stormwaters sewers (maximum of 280 ng g^{-1} ; Table 18) by Zgheib et al. (2012). Furthermore, PCB concentrations found both in the entrance channel and in the entire part of the lake, are above the indices defined by De Deckere et al. (2011) of 4.08 ng g^{-1} for consensus 1 and of $44.8\text{ }\mu\text{g kg}^{-1}$ for consensus 2. As a reminder, consensus 1 is related to a concentration below which the eco-toxicological effect is not observed and it also corresponds to a good ecological sediment status. On the contrary, consensus 2 is related to a threshold value above which “toxic and in situ effects are most likely to be observed”. These observations indicate that the PCB contents in the sediments could strongly disturb the functioning of this lacustrine ecosystem and that the dredging of this channel, where very high contents of PCB are pointed out, starts to be an emergency.

IV.1.c.iii. Additional urban indicators: caffeine, carbamazepine, nitrogen and phosphorus

Caffeine and carbamazepine - Caffeine (CAF) and Carbamazepine (CBZ) are good indicators of wastewater discharges according to different authors (Panasiuk et al., 2015; Daneshvar et al.,

2012; Buerge et al., 2003). CBZ is used by human specifically as an anticonvulsant drug and mood stabilizer (Panasiuk et al., 2015). Considering its low degradability in the WWTP, this compound constitutes a good indicator of anthropogenic pressure (Daneshvar et al., 2012; Sauvé et al., 2012). In contrary, CAF is highly removed during the conventional biological treatment in the WWTP. Then its presence in the aquatic system indicates recent discharges of untreated wastewaters, while CBZ is an indicator of cumulative fecal contamination.

The annual average concentration observed in the entrance of the pond is 706 ng L^{-1} (CV 203 %, Table 16) for CAF. This concentration varies by a factor of two orders of magnitude, and the concentration is punctually (4 samples over 11) largely above the arbitrary threshold value defined by Sauvé et al. (2012) of 400 ng L^{-1} , above which a systematic occurrence of a recent fecal coliform pollution is observed. The concentration is usually lower than the levels found in CSOs [*i.e.* from 500 to 5 000 ng L^{-1} , depending on the location; (Madoux-Humery et al., 2013)] and smaller than the WWTP tributaries [*i.e.* 7 482 ng L^{-1} ; (Madoux-Humery et al., 2013)]. However, the maximum concentration encountered in the pond (*i.e.* about 5 000 ng L^{-1}) is elevated for this pond design to treat only stormwater. The wastewater inputs are also consolidated by the mean value (5 sampling dates in 2015 at 5 sampling sites) of $2.9 \cdot 10^3$ *Escherichia Coli* and $1.2 \cdot 10^3$ *Intestinalis Enterococci* per 100 mL within the lake (SI-9). Concentration of *Escherichia Coli* is largely above for example the mandatory value of 2 000 coliforms per 100 mL according to the French Directive n°76-160 (05/02/1976) concerning bathing waters. Concentrations of *Intestinalis Enterococci* indicate a moderate quality according to the same directive. As for CBZ, annual average concentration at the entrance of the pond is 146 ng L^{-1} (CV 114 %, Table 16) and is in the same range than the concentrations found in CSOs [from 50 to 214 ng L^{-1} ; (Madoux-Humery et al., 2013)] and in WWTP tributaries [229 ng L^{-1} ; (Madoux-Humery et al., 2013)]. The CAF and CBZ concentrations are globally lower at the outlet of the pond with an average concentration of 156 ng L^{-1} (CV 208 %) for CAF and 105 ng L^{-1} (CV 140 %) for CBZ (Table 16), corresponding respectively to average degradation rates of 78 and 28 %. These values are in agreement with the lower persistence of CAF [from few hours to 10-20 days; (Nödler et al., 2014; Hawker et al., 2011; Bradley et al., 2007)] compared to CBZ [from 10 to several hundreds of days in aquatic systems; (Mathon et al., 2015; Andreozzi et al., 2003; Andreozzi et al., 2002)].

A population equivalent (p.e.) corresponding to the average daily pollution per capita discharged directly into the lake could be estimated from the concentration of micropollutants found in the water. For this purpose, the concentration of the refractory compound CBZ has been considered. The p.e. has been estimated considering Eqn. 4. In order to assess the concentration of CBZ in raw wastewaters, data from the local WWTP collecting the wastewater of the same urban area has been used.

$$\text{p. e.} = \frac{Q_{\text{pond}} \times [\text{CBZ}]_{\text{pond}} \times \text{WWTP Capacity}}{Q_{\text{WWTP}} \times [\text{CBZ}]_{\text{WWTP}}} \quad \text{Eqn. 4}$$

With: $[\text{CBZ}]_{\text{pond}} = 146 \text{ ng L}^{-1}$, the average concentration of CBZ at the entrance of the pond (Table 16); $Q_{\text{pond}} = 7\,511 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$, the daily average flow of the pond; $Q_{\text{WWTP}} = 23\,245 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$, the daily flow at the entrance of the WWTP of the city of Villeneuve d'Ascq, WWTP Capacity = 150 000 inhabitants, the corresponding capacity of this WWTP, and $[\text{CBZ}]_{\text{WWTP}} = 1\,838 \text{ ng L}^{-1}$, the concentration of CBZ in the WWTP effluent. The concentration of CBZ in the tributaries of the WWTP is considered to be equivalent to the concentration of the effluent analyzed as the removal rate of this compound is very low under conventional biological treatment (Jekel et al., 2015).

From Eqn. 4, a contribution of around 3 800 inhabitants to the Heron lake has been estimated and the order of magnitude has also been confirmed by the managers of the Heron lake. This can explain the concentrations in organic micro-pollutants and the high level of nutrients (see next section). However, with those data, it is not possible to discriminate if the load is due to CSOs or to the entering of raw wastewaters in the sewer system directly connected to the lake.

The annual discharge of CAF and CBZ to the river is low compared to the amounts of these organic micro-pollutants already present in the receiving river, corresponding to 0.9 and 5 % respectively (Table 17). In fact, The Marque River is impacted by several wastewater treatment plants effluent at its upstream part as well as substantial inputs of untreated wastewaters. These impacts are underlined by the concentration of CAF and CBZ in The Marque River with annual average of $1\,551 \text{ ng L}^{-1}$ for CAF and 289 ng L^{-1} for CBZ and values up to $8\,606$ and 718 ng L^{-1} respectively. Consequently, the impact of the water discharge from the lake, considering CAF and CBZ is the dilution of The Marque River concentrations of about 5.1 % for both organic micro-pollutants (Table 17).

Nutrients - During the monthly monitoring (from February 2014 to February 2015), the average concentrations of NH_4^+ , NO_3^- and PO_4^{3-} at the entrance of the pond (station 2, Figure 29) were respectively of 1.6, 0.71 mgN L^{-1} and 0.42 mgP L^{-1} (Table 16). Contents were lower at the outlet (station 12, Figure 29) with averages of 0.12 mgN L^{-1} for NH_4^+ , 0.54 mgN L^{-1} for NO_3^- and 0.32 mgP L^{-1} for PO_4^{3-} (Table 16). For information, the concentrations of Total Kjeldhal Nitrogen ($\text{TKN} = \text{N}_{\text{orga}} + \text{NH}_4^+$) in a stormwater pond (Tixier et al., 2012) and in stormwater sewers (Zgheib et al., 2012) are reported in Table 16, despite the fact that it is not comparable to NH_4^+ and NO_3^- contents. It could be however noticed that the concentration of ammonium in the Heron Lake could be punctually higher than the TKN in the stormwater pond studied by Tixier et al. (2012) underlying the high level of pollution punctually entering in our rainwater basin. However, the contents of NH_4^+ are lower than the concentrations found by Gaspéri et al. (2012) in CSOs (from 3.3 to 9.3 mgN L^{-1}). The range of phosphate concentrations in the surface waters of the Heron lake is also similar than contents found in stormwater pond (<0.03 to 0.37 mg L^{-1} ; Tixier et al., 2012), stormwater sewers (0.30 - 3.5 mg L^{-1} ; Zgheib et al., 2012) and CSOs (0.5 - 1.4 mgP L^{-1} ; Gaspéri et al., 2012) (Table 16).

The temporal variability of nutrients is presented in Figure 30. Generally, the concentrations at the entrance of the lake are higher than those at the outlet. However, values are in the same order of magnitude excepted for ammonium concentrations which are up to ten times higher at the entrance. These high concentrations are related to the discharge of untreated urban wastewaters in the entrance channel. The removal efficiencies over the annual monitoring are 87 % for the ammonium due to its oxidation and/or consumption in the lake, 39 % for the nitrates and only 22 % for the phosphates.

The values of nitrate concentrations in the lake are low and even under the detection limit of 0.10 mgN L^{-1} from March to November. This is due to the low concentrations of nitrate in waste- and storm-waters, and to an important development of the macrophyte *Elodea Nuttallii* in the whole pond. Conversely, no specific seasonal trend is noticed for ammonium (Figure 30). The heavy development of the macrophyte in spring, the rainy events and the flow do not explain the evolution of this species in the pond at this monthly observation scale. Concerning the dynamic of phosphate concentrations in surface waters, a large increase from April to January is noticed (Figure 2). As the Pearson correlation between PO_4^{3-} and oxygen saturation is -0.46 with the

significant R above 0.39 ($p = 0.05$), it is supposed that the concentrations of phosphates depends on the oxygenation of the lake. The consumption of O_2 due to mineralization of endogenous and exogenous organic matter release dissolved inorganic phosphorus and contributes also to reduce at least partially iron oxo-hydroxides at the water–sediment interface allowing for the diffusion of sediment phosphorus into the overlying water.

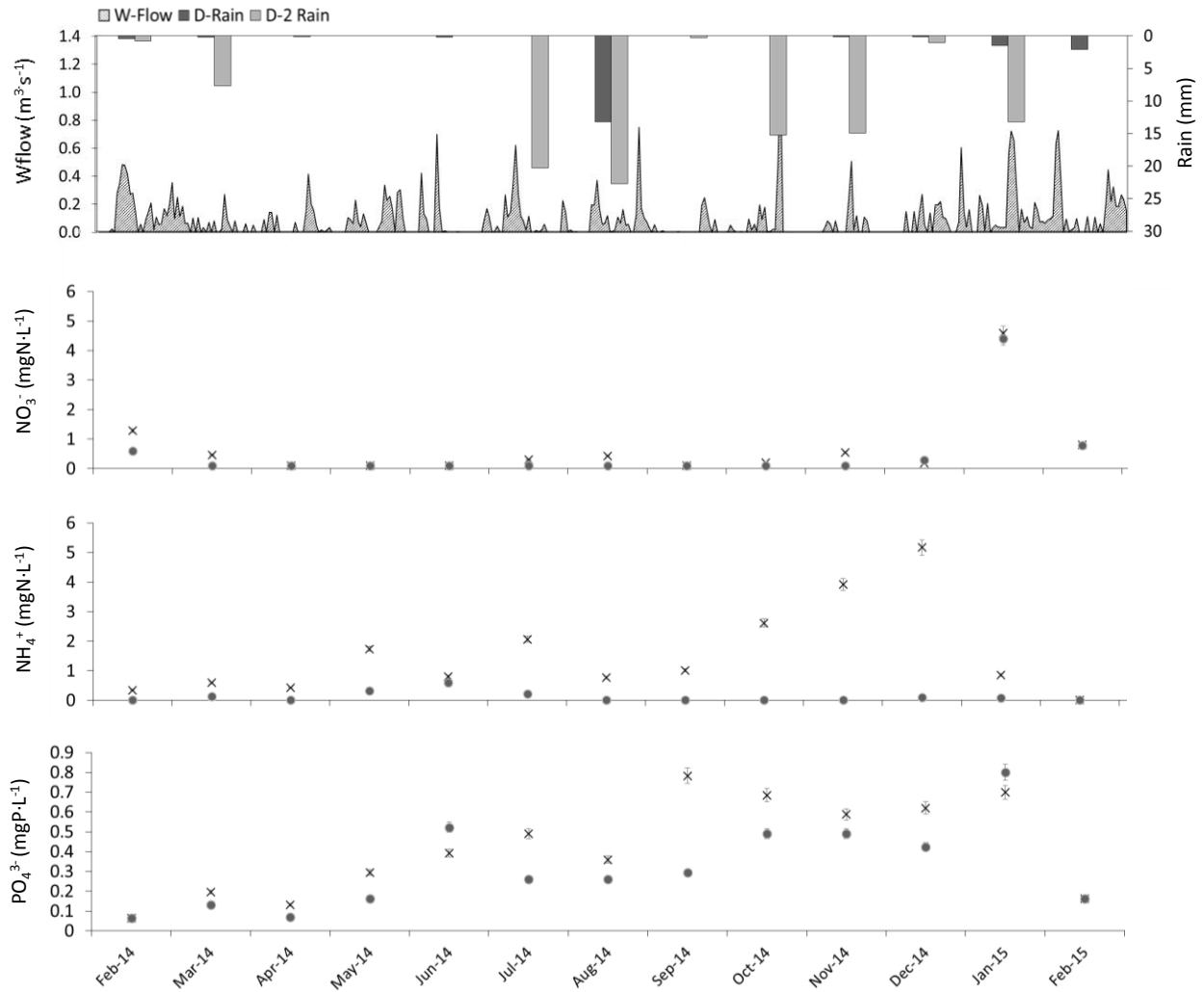


Figure 30. Temporal variability of the nutrients concentrations from February 2014 to February 2015 and hydrological conditions. Contents at the entrance and at the outlet are respectively represented by crosses (×) and circles (●). Abbreviations: Wflow: Water Flow discharged daily from the lake to the river; D-Rain; Rain during the day sampling; D-2 Rain: Rain cumulated 48 H prior to the sampling day. The error bars represent the standard deviation estimated on a water sampled three times (10 %).

Nutrient contents permit to assess the trophic state of the lake by the comparison with class limit value for total nitrogen and phosphorus in surface waters (Dodds, 2002). The annual average of inorganic nitrogen (*i.e.* $\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$) in the lake is 1.4 mgN L^{-1} and 0.37 mgP L^{-1} for phosphates. These contents are above class limits of 1.2 mgN L^{-1} for inorganic nitrogen and 0.1 mgP L^{-1} for total phosphorus which label the pond as hypereutrophic.

The 90th percentile (p90) of NO_3^- , NH_4^+ and PO_4^{3-} was calculated in order to assess the ecological state of this rainwater retention basin, according to French Water Agencies, following the recommendations of the Water Framework Directive. Results indicate that downgrading parameters are on one hand NH_4^+ with a p90 of 1.9 mgN L^{-1} and on the other hand PO_4^{3-} with a p90 of 0.69 mgP L^{-1} , which confer the bad state to the Heron Lake (the threshold values are 1.6 mgN L^{-1} for poor statue and 0.65 mgP L^{-1} for bad state).

The annual discharges of NO_3^- , NH_4^+ and PO_4^{3-} to the receiving watercourse are 2.3, 0.32 and 0.88 T respectively (Table 17). This annual discharges represent from 0.41 to 4.7 % (Table 17) of the global load of the river, depending of the nutrient. However, monthly inputs of phosphates can be much higher as for example in October and December 2014 (17 %) when the river flow is relatively low (0.39 and $0.52 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, respectively) and the concentration at the outlet are in the top-range of the values. Note further that phosphates concentrations are both high in the two aquatic systems with an annual average of 0.44 mgP L^{-1} in the river and 0.32 mgP L^{-1} at the outlet of the lake. The impact of the water discharge from the lake, considering nutrients results in a dilution of The Marque concentrations of around 7 % for NO_3^- and NH_4^+ and 1% for PO_4^{3-} (Table 17).

Phosphorus was also analyzed in surface sediments and results show that inorganic phosphorus concentrations ranged from 611 to $1\,896 \text{ mg kg}^{-1}$, representing an average of 78 % of the total phosphorus (from 902 to $2\,494 \text{ mg kg}^{-1}$) (Table 18). The enrichment of the organic ($1\,260 \text{ mg kg}^{-1}$), inorganic ($2\,428 \text{ mg kg}^{-1}$) and total phosphorus ($3\,688 \text{ mg kg}^{-1}$) in the channel entrance is probably due to the proximity of the discharge of some waters enriched in organic matter, especially the untreated urban wastewaters. The concentrations in the entrance of the lake are relatively lower with 279, 685 and 964 mg kg^{-1} for organic, inorganic and total phosphorus respectively because of settling processes inside the channel entrance. At the outlet, sediments are enriched in total and inorganic phosphorus ($1\,511$ and $1\,345 \text{ mg kg}^{-1}$) and their accumulation in

surface sediments can be explained by: (i) the precipitation of phosphates from west to east in view of the dissolved concentrations decrease; as well as (ii) the mineralization of the vegetal biomass in the sediment that releases phosphorus during the degradation, supported by low organic phosphorus content (166 mg kg^{-1} at the outlet of the lake). Moreover, the globally high content of inorganic phosphorus in sediments within the lake ($1\,379 \text{ mg kg}^{-1}$, Table 18) is an unlimited stock of phosphorus and contribute to the development of the invasive macrophyte every year.

IV.1.d. Conclusions

The Heron Lake, located in an urban area, is a stormwater pond and so an alternative management process to purify rainwaters, generally polluted during its runoff on the soils, motorways, parking... It also receives a fraction of untreated urban wastewaters because the separate sewer system does not operate optimally. The main highlights related to the functioning of this stormwater pond are:

- the discharge of waters in the pond induces multiple contaminations that have been monitored through focused tracers such as carbamazepine, caffeine, PAH, PCB, trace metals, nutrients and pathogens;
- a significant removal rate of metals, PAH and PCB occurs in the entrance channel as evidenced by the high concentrations of these pollutants in the sediments;
- the treatment of the soluble pollution in the lake appears significant but limited, excepted for ammonium where its concentration falls by 90%;
- the lake is overcharged by nutritive salts (mainly ammonium and phosphates) so that proliferation of the macrophyte *Elodea Nuttallii* occurs in Spring and Summer;
- the impact of the discharge of waters from the lake into The Marque River is generally negligible because the flow represents only a few percent compared to that of the river and the latter is already strongly degraded.

Finally, this study gives also some information to be addressed to local authorities managing these such sites: (i) the decantation part before the entrance of the a pond is essential but necessitates regular dredging to avoid the transfer of the contamination to the whole lake; (ii) the challenge of these facilities is to limit the input of nutritive salts in order to avoid eutrophication and all the consequences for the users; and (iii) the local policies must realize that facilities in urban areas cannot be seriously used for leisure activities such as swimming or sailing without health threats for the population.

Supplementary data

SI-3. Passive sampler extraction method. Passive samplers were analyzed with a gas chromatograph (GC) coupled to a mass spectrometer (MS) (model GC Agilent 7890B, MS Agilent 5977A extractor XL. The injector temperature was maintained at 300 °C. A sample aliquote of 1 µL was injected via pulsed-splitless mode using Helium as carrier gas at 1.3 mL/min constant flow rate. Separation of analytes was achieved using an HP-5MS UI capillary column (30 m × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm film thickness). The temperature program started at 55 °C and was held for 0.5 min, was then increased at the rate of 10 °C/min to 300 °C and kept isothermal for 5 min. The GC-MS transfer line temperature was set at 300 °C. The mass selective detector was used in the electron impact ionization mode. The signal was collected using ionization energy of 70 eV, with a consigned source temperature of 350 °C and a quadrupole temperature of 180 °C. The molecular ions of PAH and an additional qualifier ion were monitored using the SIM mode with a dwell time of 50 ms.

MS 5977A mass parameters

Compounds	Passive samplers analysis				
	Quantifier	Qualifier	Internal standards	Quantifier	Qualifier
	ion (m/z)	ion (m/z)		ion (m/z)	ion (m/z)
Nap	128	129	[² H]Nap	136	127
Acy	152	151	[² H]Acy	160	161
Ace	154	76	[² H]Acy	160	160
Flu	166	165	[² H]Flu	176	175
Phe	178	179	[² H]Phe	188	186
Ant	178	176	[² H]Flu	176	175
Fla	202	200	[² H]Fla	212	210
Pyr	202	200	[² H]Pyr	212	210
BaA	228	229	[² H]Chr	240	236
Chr	228	226	[² H]Chr	240	236
BbF+BkF	252	253	[² H]BbF	264	265
BaP	252	253	[² H]Chr	240	236
DBA	278	139	[² H]BP	288	144
BP	276	277	[² H]BP	288	144
IP	276	277	[² H]BP	288	144
[² H]Ace	164	160	[² H]Acy	160	161
[² H]Ant	188	186	[² H]Phe	188	186
[² H]BaA	240	236	[² H]Chr	240	236

Chapitre IV – Fonctionnement d'un bassin de rétention d'eaux pluviales en milieu urbain

Passive samplers analysis					
Compounds	Quantifier	Qualifier	Internal standards	Quantifier	Qualifier
	ion (m/z)	ion (m/z)		ion (m/z)	ion (m/z)
[² H]BaP	264	265	[² H]BbF	264	265
[² H]DBA	292	146	[² H]BP	288	144

Nap (naphthalene), Acy (acenaphthylene), Ace (acenaphthene), Flu (fluorene), Phe (phenanthrene), Ant (anthracene), Fla (fluoranthene), Pyr (pyrene), BaA (benzo[a]anthracene), Chr (chrysene), BbF (benzo[b]fluoranthene), BkF (benzo[k]fluoranthene), BaP (benzo[a]pyrene), DBA (dibenzo[a,h]anthracene), BP (benzo[ghi]perylene), and IP (indeno[1,2,3-cd]pyrene).

SI-4. Sediment extraction method. PAH extractions from sediment (n=3) were performed according to EPA method SW-846 3545A using ASE Dionex 200. In-cell clean up is combined with the classical extraction procedure to avoid gel permeation chromatography purification step. 33 mL cells are filled with 10 g of alumina (precleaned/activated at 350°C over night). 1 g of prepared sediment (freez-dried, ball milled and sieved to 250 µm) were dispersed in 30 g of precleaned sand and loaded in the extraction cell. Sample was extracted using dichloromethane at 125 °C and 1500 psi (10 MPa) 12 min with 40 mL. Collected extracts were subsequently spiked with internal standards and sulfur was removed by addition of 2 g of activated copper powder. Extracts were finally concentrated with nitrogen evaporator and solvent was changed to 2,2,4-trimethylpentane reduced to 200 µL for GC/MS analysis.

MS 5977A mass parameters

Passive samplers analysis					
Compounds	Quantifier	Qualifier	Internal standards	Quantifier	Qualifier
	ion (m/z)	ion (m/z)		ion (m/z)	ion (m/z)
Nap	128	129	[² H]Nap	136	127
Acy	152	151	[² H]Acy	160	161
Ace	154	76	[² H]Acy	160	160
Flu	166	165	[² H]Flu	176	175
Phe	178	179	[² H]Phe	188	186
Ant	178	176	[² H]Ant	188	186
Fla	202	200	[² H]Fla	212	210
Pyr	202	200	[² H]Pyr	212	210
BaA	228	229	[² H]BaA	240	236

Chapitre IV – Fonctionnement d'un bassin de rétention d'eaux pluviales en milieu urbain

Passive samplers analysis					
Compounds	Quantifier	Qualifier	Internal standards	Quantifier	Qualifier
	ion (m/z)	ion (m/z)		ion (m/z)	ion (m/z)
Chr	228	226	[² H]Chr	240	236
BbF+BkF	252	253	[² H]BbF	264	265
BaP	252	253	[² H]BaP	264	265
DBA	278	139	[² H]DBA	292	146
BP	276	277	[² H]BP	288	144
IP	276	277	[² H]BP	288	144
PCB28	256	258	[¹³ C]PCB28	268	198
PCB52	292	220	[¹³ C]PCB52	304	232
PCB101	326	254	[² H]PCB116	331	332
PCB118	326	328	[² H]PCB116	331	332
PCB153	360	290	[¹³ C]PCB138	372	302
PCB138	360	290	[¹³ C]PCB138	372	302
PCB180	394	324	[¹³ C]PCB180	406	336

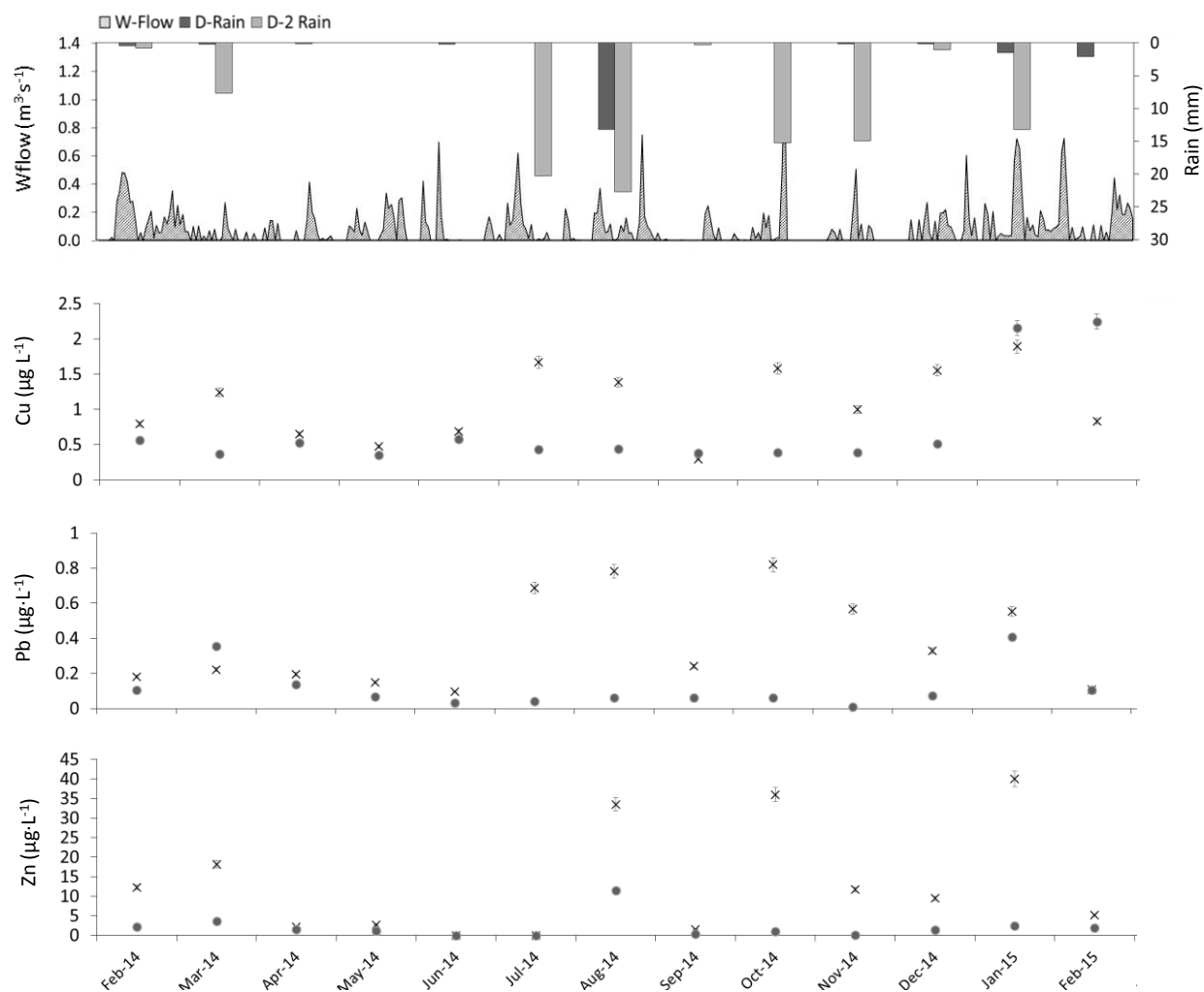
Nap (naphthalene), Acy (acenaphthylene), Ace (acenaphthene), Flu (fluorene), Phe (phenanthrene), Ant (anthracene), Fla (fluoranthene), Pyr (pyrene), BaA (benzo[a]anthracene), Chr (chrysene), BbF (benzo[b]fluoranthene), BkF (benzo[k]fluoranthene), BaP (benzo[a]pyrene), DBA (dibenzo[a,h]anthracene), BP (benzo[ghi]perylene), and IP (indeno[1,2,3-cd]pyrene).

SI-5. Validation of the metal extraction procedure by the quality control of MESS and PACS reference sediments. See Chapter II, section 4.d.i.

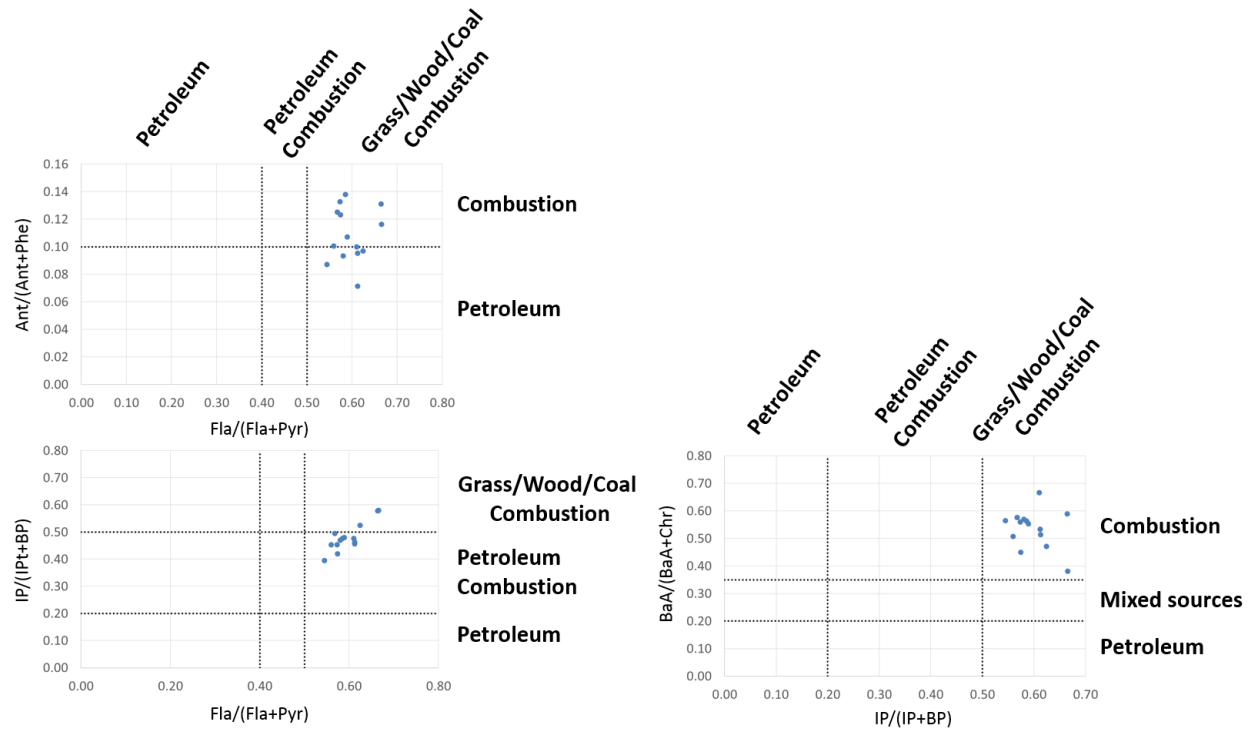
SI-6. Certified values and mean measured of total phosphorus *P_{tot}* and inorganic phosphorus (HCl and NaOH fraction) in Heron lake sediments and CRM 684.

	Mean measured (mg kg ⁻¹)	Certified value (mg kg ⁻¹)	Recovery (%)
P_{tot}	1 322	1 373	96
HCl-P	471	536	88
NaOH-P	631	550	115

SI-7. Temporal variability of the ETM concentrations from February 2014 to February 2015 and hydrological conditions. Contents at the entrance and at the outlet are respectively represented by crosses (×) and circles (●). Abbreviations: Wflow: Water Flow discharged daily from the lake to the river; D-Rain; Rain during the day sampling; D-2 Rain: Rain cumulated 48 h prior to the sampling day. The error bars represent the standard deviation estimated on a water sampled three times (10 %).



SI-8. PAHs sources in surface sediments in the Heron Lake during the screening of January 2015.



SI-9. Database of bacteriological results, sampling in 2015. The detection limit is 15 cellules per 100 mL¹.

Sampling date	Station	<i>Escherichia Coli</i>	<i>Intestinalis Enterococci</i>
19/03/2015	1	234	30
	2	110	15
	11	<15	<15
	10	<15	<15
	12	<15	<15
04/06/2015	1	251	30
	2	144	77
	11	<15	<15
	10	<15	<15
	12	<15	<15
23/06/2015	1	2873	347
	2	34659	2715
	11	<15	<15
	10	251	15
	12	<15	<15
01/07/2015	1	61	46
	2	143	371
	11	<15	<15
	10	<15	15
	12	<15	<15
09/07/2015	1	330	3045
	2	34659	23671
	11	<15	<15
	10	<15	<15
	12	<15	213

IV.2. Suivi haute-fréquence du plan d'eau

Le suivi annuel réalisé en 2014 avec des prélèvements mensuels a été complété par un suivi haute fréquence en 2015. En effet, les fortes variations temporelles des paramètres étudiés précédemment, en particulier les nutriments nous ont amenés à réaliser un suivi haute fréquence avec la mesure de certains pigments photosynthétiques [chlorophylle *a* (Chl *a*), phycocyanine (PC), phycoérythrine (PE)], des paramètres physicochimiques (saturation en oxygène, température, conductivité, pH, turbidité) et des prélèvements ponctuels pour caractériser la composition taxonomique du phytoplancton.

La bouée du fabricant ANHYDRE dont les caractéristiques techniques sont décrites Chapitre II a été acquise par l'AEAP en 2014. Elle a été implantée sur le lac du Héron à partir de mars 2015 et ce jusqu'à la fin de l'année. Dans un premier temps, nous caractériserons les liens entre les paramètres physico-chimiques et l'évolution de la biomasse végétale ; puis dans une seconde partie nous développerons les résultats taxonomiques (*i.e.* 9 analyses) obtenus par la MEL et l'AEAP, qui ont mandaté le bureau d'étude ASCONIT pour les analyses de composition et de concentration du phytoplancton.

IV.2.a. Suivi des paramètres physico-chimiques

Les Figures 31 et 32 présentent les données haute fréquence recueillies par la bouée positionnée sur le lac du Héron entre mars et décembre 2015.

Parallèlement à l'apparition et au développement de l'élodée, une hausse importante du pH est observée (*i.e.* absorption du CO₂ liée à la photosynthèse) avec des valeurs pouvant dépasser 11 u.pH en mai et juin (Figure 31). Ces valeurs, rarement rencontrées dans les milieux aquatiques, peuvent être attribuées au caractère eutrophe à hypereutrophe du plan d'eau, au faible renouvellement des eaux (2-3 mois) et à la prolifération de ces macrophytes. De plus, ces eaux très basiques doivent certainement avoir un effet sur les organismes, en particulier avec la libération d'ammoniaque dans le milieu, mais cet aspect n'a pas été étudié au cours du projet.

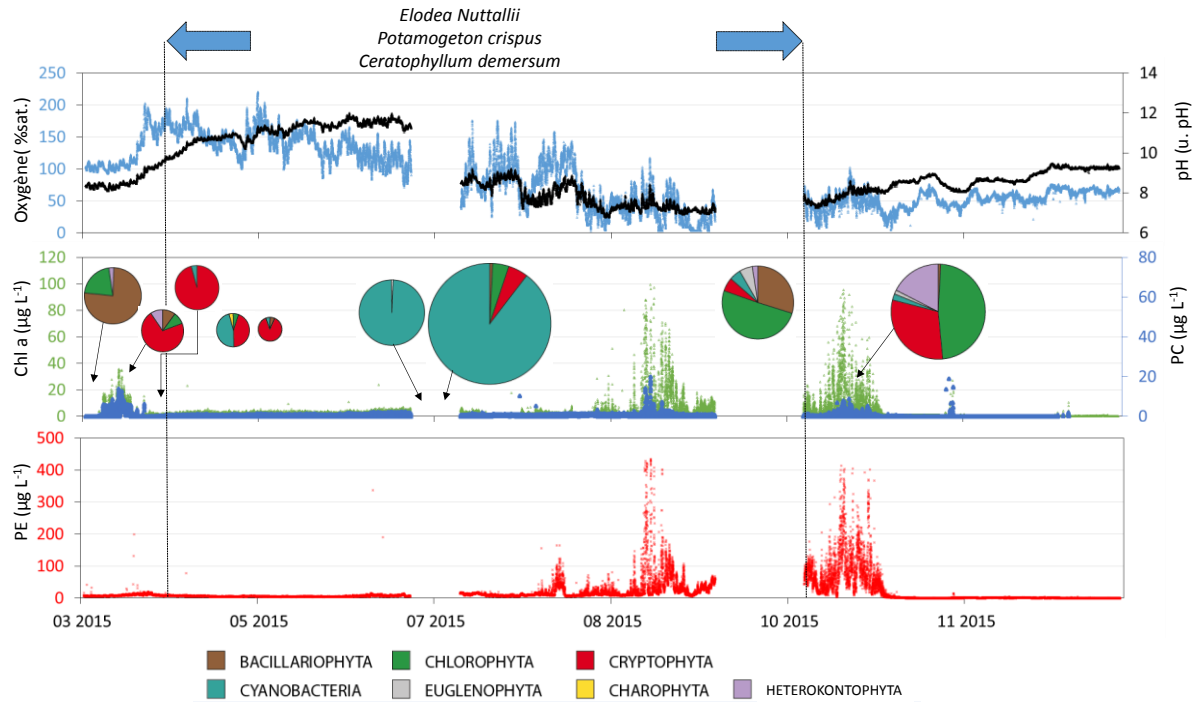


Figure 31. Suivi en haute-fréquence de l'oxygène, du pH, des pigments photosynthétiques (Chl a, PC, PE). Les camemberts représentent les concentrations cellulaires (abondance totale) des différents embranchements du phytoplancton Abréviations : PC : PhycoCyanine ; PE : PhycoErythrine.

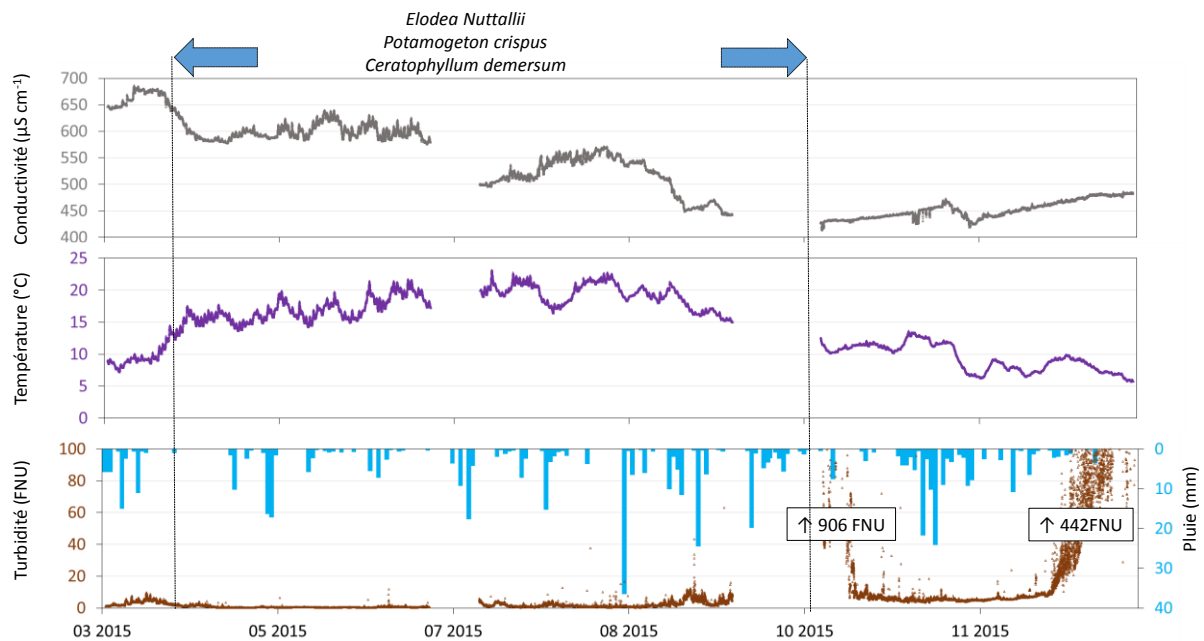


Figure 32. Suivi en haute fréquence de la conductivité, de la température, de la turbidité et de la pluviométrie sur le lac du Héron de mars à décembre 2015.

Le développement de l'élodée a une forte influence sur l'oxygénation des eaux. En effet, les eaux de surface passent de 100 % de saturation début mars à des valeurs pouvant dépasser 200 % en avril-mai (Figure 31) avec des variations jour/nuit plus importantes et ce en raison de la plus grande quantité de biomasse végétale réalisant les processus de photosynthèse/respiration. Selon les Figures 31 et 32, les événements pluvieux de début mai et juillet d'environ 15 mm, font diminuer l'oxygénation des eaux de surface. Comme il l'a été démontré dans le Chapitre III, de fortes pluies peuvent amener des eaux relativement moins oxygénées et/ou présentant une charge importante de MO à dégrader. La présence d'élodée est également marquée par des eaux claires, au vu des faibles valeurs de turbidité (Figure 32). D'une part, les macrophytes ont la capacité de fixer le sédiment et d'éviter les phénomènes de re-suspension grâce à leur système racinaire. D'autre part, leur développement limite celui du phytoplancton qui peut aussi être une source importante de turbidité.

Le début de la sénescence de l'élodée a été observé dès juillet 2015 par les services de la MEL et confirmé par les variations des paramètres physico-chimiques. Par contre, l'arrêt des mesures fin juin-début juillet, pour cause d'entretien de la bouée, ne permet pas de dater précisément ce phénomène. Lors de cette décroissance (de juillet à octobre), les valeurs de pH diminuent et la turbidité de l'eau augmente légèrement (non visible à cette échelle). Les teneurs en oxygène restent relativement élevées (*i.e.* environ 100 % ; Figure 31), néanmoins les valeurs minimales sont de plus en plus faibles. Ceci est probablement à relier aux processus de minéralisation de plus en plus dominants qui consomment l'O₂, au détriment de sa production par la photosynthèse.

Par ailleurs lors de forts événements pluvieux (25 juillet, 13 août, 31 août), l'oxygénation des eaux diminue jusqu'à des valeurs pouvant provoquer l'anoxie du milieu. La dégradation d'une quantité importante de biomasse végétale ainsi que l'apport d'eaux riches en matière organique biodégradable et/ou peu oxygénée, entraîne ces faibles concentrations (Figure 31).

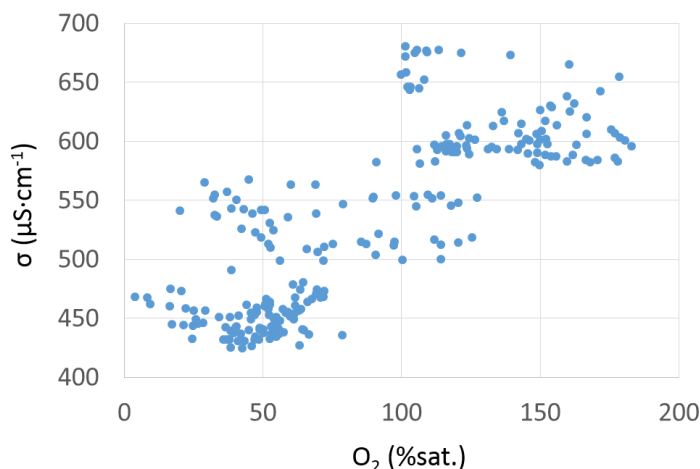


Figure 33. Corrélation entre la conductivité et l'oxygénation des eaux de surfaces du lac du Héron sur la période de suivi entre mars et décembre 2015. Données issues des moyennes journalières.

La conductivité diminue tout au long du suivi passant de valeurs autour de $650 \mu\text{S cm}^{-1}$ fin mars à des valeurs moyennes de $460 \mu\text{S cm}^{-1}$ en décembre. Cette tendance générale n'est pas corrélée avec la pluviométrie et n'est donc pas due à un effet de dilution en période hivernale. En revanche, la conductivité et l'oxygène sont très bien corrélés (Figure 33) avec un coefficient de Pearson de 0,79 ($R_{\text{critique}} = 0,13$; $\alpha=0,05$) pour une base de données regroupant 245 valeurs. Cette corrélation n'est pas à notre connaissance explicitée dans la littérature.

La période hivernale définie à partir de début novembre est caractérisée par une oxygénation moyenne des eaux de 52 %, des valeurs de pH comprises entre 8 et 9,5 et une faible conductivité de $460 \mu\text{S cm}^{-1}$ en moyenne. La turbidité augmente jusqu'à atteindre une valeur de plus de 442 FNU, probablement liée à des processus d'érosion et de remise en suspension importants lors de cette saison.

IV.2.b. Suivis des pigments photosynthétiques et lien avec les analyses phytoplanctoniques

Les données issues des prélèvements ponctuels de phytoplancton ont servi à évaluer la richesse spécifique (*i.e.* nombre de taxons), les concentrations cellulaires (*i.e.* quantité) et le biovolume algal (*i.e.* masse). Seuls les taxons et leurs quantités seront présentés, nous ne rentrerons pas dans le détail du biovolume.

Le Tableau 19 présente les différents embranchements d'une succession végétale classique dans des lacs européens naturels (Reynolds et al., 2002 ; Reynolds, 1997 ; Sommer, 1986) et leur comparaison avec ceux répertoriés dans le lac du Héron. Les tolérances et sensibilités de chaque groupe y sont indiquées.

Quatre périodes sont identifiées selon ces auteurs :

- un bloom printanier (en avril-mai), défini par la présence de diatomées (Bacillariophyta), d'algues vertes (Charophyta et Chlorophyta) et de l'embranchement des Heterokontophyta;
- une période d'« eaux claires » (début juin) représentée par des algues pouvant être incolores, bleues ou encore rouges (Cryptophyta) ;
- l'été (de juin à août) où des algues filamenteuses (Cyanobacteria), des diatomées (Bacillariophyta), l'embranchement des Heterokontophyta, des algues vertes (Charophyta, Chlorophyta) et des algues rouges ou bleues (Cryptophyta) sont présentes ;
- l'automne (de septembre à décembre) défini par les mêmes embranchements qu'en été, hormis celui des Cryptophyta.

La succession végétale observée dans le lac du Héron est très similaire à celle reportée par ces études. Cependant, on relève des différences dans notre bassin de rétention d'eaux pluviales. En effet, lors du bloom printanier nous relevons majoritairement des cyanobactéries, et dans une moindre mesure des chlorophytes et des euglénophytes. En automne, les analyses ont montré la présence majoritaire de cryptophytes et d'une façon moindre d'euglénophytes (*i.e.* algues unicellulaires, avec des chloroplastes et pouvant être phagotrophes), non mentionnées dans la succession classique. Au contraire, les analyses phytoplanktoniques ne montrent pas de charophytes et d'hétérokontophytes, lors du bloom printanier et de la période estivale, respectivement.

Tableau 19. Caractéristiques d'une succession phytoplanctonique classique retrouvée en moyenne dans des lacs européens naturels. Elle est établie à partir de l'abondance des espèces (d'après Reynolds et al., 2002 ; Reynolds, 1997 ; Sommer, 1986). Les abondances totales sont données de façon temporelle et non en intervalles quantitatifs.

Site d'étude	Périodes	Bloom printanier (avril-mai)	« Eau claire » (début juin)	Eté (juin-août)				Automne (sept.-déc.)
	Détails des conditions	X		(↑ P, ↑ Si)	(↓ P, ↑ Si)	(↓ P, ↓ Si)	général	X
Lacs naturels	Taxons	Bacillariophyta Charophyta Cryptophyta Heterokontophyta	Cryptophyta	Cyanobacteria Bacillariophyta Charophyta Cryptophyta Chlorophyta	Bacillariophyta Charophyta Cryptophyta	Cyanobacteria Bacillariophyta Charophyta Heterokontophyta	Cyanobacteria	Cyanobacteria Bacillariophyta Charophyta Chlorophyta Heterokontophyta
	Tolérance	↓ : nutriments, lumière, carbone	↓ : lumière	↓ : lumière, azote, carbone ↑ : lumière	↓ : nutriments, carbone, lumière	↓ : nutriments, carbone, lumière	↓ : azote, carbone	↓ : nutriments, carbone, lumière
	Sensibilité	↑ : pH, stratification ↓ : Si, nutriments phagotrophes	phagotrophes	↓ : azote, phosphore, Si stratification, phagotrophes	↑ : pH ↓ : Si stratification, phagotrophes	↑ : pH Stratification ↓ : CO ₂ , phosphore, lumière	↓ : phosphore, lumière	↑ : pH ↓ : Si, nutriments Stratification
Lac du Héron	Taxons (> 20 % abondance en gras)	Cryptophyta Cyanobacteria Bacillariophyta Heterokontophyta Chlorophyta Euglenophyta	X	Cyanobacteria Cryptophyta Chlorophyta Bacillariophyta Charophyta				Chlorophyta Cryptophyta Bacillariophyta Euglenophyta Heterokontophyta Charophyta
	Abondance totale	1,8.10 ³ -0,32.10 ³	X	6,9.10 ⁴ -1,8.10 ⁵				1,0.10 ⁴ -2,8.10 ⁴

De plus, les analyses phytoplanctoniques réalisées en mars (Tableau 20) indiquent que le développement du phytoplancton sur le lac du Héron commence cependant un peu plus tôt que dans les études de Reynolds et al. (2002), Reynolds (1997) et Sommer (1986) où le bloom printanier est relevé en avril-mai. Dans le lac du Héron, des espèces sont repérées en mars avec des quantités non-négligeables, en particulier pour les bacillariophytes, chlorophytes et cryptophytes, le 19 et le 30 mars.

Tableau 20. Caractéristiques des analyses phytoplanctoniques, réalisées en mars 2015 sur le lac du Héron.

Période		19/03	30/03
Lac du Héron	Taxon (> 20 % abondance en gras)	Bacillariophyta Chlorophyta Heterokontophyta Cryptophyta Euglenophyta	Cryptophyta Bacillariophyta Heterokontophyta Chlorophyta
	Abondance totale	3,1.10 ³	1,1.10 ³

Cette comparaison avec la littérature laisse à penser que la succession végétale du phytoplancton dans le lac du Héron est assez classique, avec cependant quelques différences qui peuvent être attribuées à la forte présence de macrophytes (élodée, potamot, cératophylle) sur ce bassin hyper-eutrophe. En effet, l'élodée de Nuttall est observée, en particulier dans le fond du lac par les services de la MEL, dès mars-avril 2015 et persiste jusqu'en octobre-novembre 2015. Cependant, la sénescence du macrophyte commence vraisemblablement dès fin juin-début juillet (interruption des mesures car bouée en maintenance et recalibration à l'AEAP) lors de la diminution de l'oxygénation des eaux de surface (Figure 31). Afin de comprendre les phénomènes de compétition entre le phytoplancton et ce macrophyte dominant, les données haute-fréquence de la bouée de l'AEAP et en particulier le suivi des pigments tels que la chlorophylle *a*, la phycocyanine (PC) et la phycoérythrine (PE) vont être abordés.

Tout d'abord, la chlorophylle *a* est plutôt associée au développement d'organismes ayant des chloroplastes telles que les algues vertes (*e.g.* chlorophytes), les diatomées (*e.g.* bacillariophytes) ou les macrophytes. Tandis que la présence de phycobiliprotéines (PC et PE) qui sont des pigments accessoires, est caractéristique d'organismes palliant le manque de luminosité comme les cyanobactéries (Read et al, 2014) ou les cryptophytes (Harris et Graham, 2015 ; Read et al, 2014).

Le début du suivi commence avec le mois de mars qui enregistre des teneurs en Chl *a* et en PC pouvant atteindre respectivement 35 et 9,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Figure 31). Le phytoplancton est alors dominé par des diatomées et des algues vertes. Ce pic de Chl *a* au printemps est attribué dans la littérature au développement de diatomées (Leitao et Couté, 2005 ; Reynolds et al., 2002 ; Reynolds, 1997 ; Sommer, 1986). Le développement de l'élodée, observée dès la mi-mars, coïncide avec de très faibles concentrations en pigments photosynthétiques (Chl *a*, PC et PE), proches du bruit de fond (Figure 31). Alors que la sénescence de l'élodée débute, l'arrêt des mesures fin juin-début juillet ne permet pas d'établir de lien entre les fortes concentrations cellulaires relevées en cyanobactéries le 23 juin ($6,9 \cdot 10^4$ cell. mL^{-1}) et le 1^{er} juillet ($1,6 \cdot 10^5$ cell. mL^{-1}), et les pigments photosynthétiques (Figure 31). Cependant ce bloom serait favorisé par le début de la dégradation de l'élodée et donc de l'arrêt de la compétition entre ces espèces mais aussi par les fortes températures relevées dans l'eau du lac (Figure 32). Lorsque la dégradation des macrophytes est plus importante, les teneurs en Chl *a*, PC et PE augmentent et reflètent alors la production photosynthétique du phytoplancton (fin juillet-début août). En effet le 31 août, les concentrations atteignent 96 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour la Chl *a*, 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les PC et 430 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour les PE (Figure 31). Ces résultats pourraient plutôt indiquer (pas de prélèvements ponctuels) un bloom de cyanobactéries que de cryptophytes car ces dernières s'adaptent mieux aux eaux froides et à de plus faibles conditions de luminosité. Des augmentations de pigments photosynthétiques ont également lieu lors de la disparition totale du macrophyte, en octobre avec des valeurs autour de 26 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour Chl *a* et de 155 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour PE. Au même moment, les analyses taxonomiques (Figure 31) indiquent le retour des algues vertes (*i.e.* chlorophytes) fin septembre début octobre (50 % du peuplement) qui pourraient expliquer les fortes valeurs de turbidité enregistrées, allant jusqu'à 906 FNU (Figure 32). Les concentrations retournent au bruit de fond ($< 5 \mu\text{g L}^{-1}$) autour du 10 novembre jusqu'à la fin du suivi (Figure 31), caractéristiques d'une période de repos pour la croissance végétale (Leitao et Couté, 2005).

IV.3. Conclusions

Le lac du Héron, construit pour servir de bassin de rétention des eaux pluviales de la ville de Villeneuve d'Ascq est soumis à de multiples contaminations (car présent dans un environnement urbain) qui ne sont pas évidentes à maîtriser. Dans les sédiments de surface et en particulier dans le chenal d'alimentation et en entrée, (i) les teneurs en métaux (Cu, Pb et Zn) traduisent des contaminations liées au transport routier, au lessivage des toitures et éventuellement à l'apport d'eau usée non traitée ; (ii) les concentrations en HAPs révèlent une origine majeure pyrogénique liée à la combustion de biomasse ; et (iii) la présence en PCB malgré son interdiction en France, indique l'existence d'équipements non décontaminés dans le milieu. Le déversement d'eaux usées non traitées ou seulement en partie est clairement mise en évidence par la présence de résidus médicamenteux, de caféine, et d'un taux très élevés de bactéries fécales dans l'eau surnageante. A cela s'ajoute les fortes teneurs en ammonium et en phosphore à l'entrée du lac. Au contraire, les apports agricoles semblent plutôt modestes en raison des teneurs modérées en nitrates et la présence très faibles de pesticides (données non présentées).

Une grande partie de la pollution piégée sur les particules s'accumulent donc principalement dans le chenal d'alimentation qu'il serait par ailleurs, important d'entretenir régulièrement pour éviter à l'avenir une dispersion des polluants dans l'ensemble du lac. Le piégeage est moins important pour les nutriments, en grande partie sous forme dissoute, qui transitent donc par cette masse d'eau avant rejet dans La Marque. La présence massive d'ammonium et de phosphate le classe comme hypereutrophe avec des phénomènes importants d'eutrophisation. Ces dernières années, l'élodée de Nuttall (espèce invasive) a littéralement colonisé l'ensemble du lac et a conduit à un déséquilibre majeur de l'écosystème avec par exemple des valeurs de pH supérieures à 10 lors de son développement mais aussi des périodes d'anoxie lors de sa senescence. Comme souvent sur ce genre de plan d'eau riche en phosphore, des efflorescences de cyanobactérie sont observées sur des périodes généralement limitées, comme ce qui est mesuré lors du suivi haute-fréquence grâce au suivi phytoplanctonique.

Ainsi, après avoir séparément réalisé un diagnostic sur La Marque Rivière (Chapitre III) et sur le lac du Héron (Chapitre IV), le dernier chapitre s'attache à dresser un bilan des apports du lac et surtout de la STEU à la rivière et à comparer leurs incidences sur sa qualité.

Chapitre V – Estimation de l'impact de deux ouvrages de traitement des eaux sur le milieu naturel récepteur

Au cours des deux chapitres précédents, nous avons décrit et en partie expliqué les fonctionnements de La Marque à Tressin et du lac du Héron à plusieurs échelles de temps. Nous allons au sein de ce dernier chapitre étudier les impacts éventuels du lac (bien que déjà abordés au cours du Chapitre IV) et de la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq sur la qualité de l'eau de La Marque, et plus généralement sur son fonctionnement. L'articulation de cette partie sera donc la suivante : après présentation des conditions hydrologiques de chaque système, nous estimerons les apports à La Marque en termes de concentration et de flux à l'échelle mensuelle pour les paramètres généraux (O_2 , COD), les nutriments (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}), les micropolluants métalliques (Cu, Pb, Zn) et organiques (CAF, CBZ). Une approche comparative amont/aval en haute fréquence sur certains paramètres, jamais présentée dans la littérature à notre connaissance, complètera ce chapitre.

V.1. Bilan hydrologique

Sur l'année 2014 (Tableau 21 et Figure 34), le débit de La Marque amont est supérieur à celui des ouvrages de traitement de l'eau avec une moyenne annuelle de $0,86 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (représentant 70% du débit total) contre $0,088 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (soit 7 %) pour le lac et $0,28 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (23%) pour la STEU. Ces valeurs indiquent que la STEU contribue significativement à alimenter la rivière en eau avec des disparités en fonctions des conditions climatiques. Par exemple, en période d'étiage, l'apport de la STEU peut atteindre 36 % (le 14 avril) alors qu'en période de crue, cet apport peut devenir presque négligeable (12 % le 16 juin). En ce qui concerne le lac du Héron, les apports restent faibles mensuellement avec un maximum de 14 % le 13 octobre.

Tableau 21. Moyenne mensuelle des volumes sur l’année 2014, en amont de la zone d’étude et déversés respectivement par la STEU et par le lac du Héron.

Débit mensuel ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	moyen (part en %)	minimal (part en %) mois	maximal (part en %) mois
Marque amont	0,86 (70 %)	0,28 (59 %) <i>septembre 2014</i>	1,5 (72 %) <i>février 2014</i>
Rejet de STEU	0,28 (23 %)	0,17 (35 %) <i>septembre 2014</i>	0,46 (22 %) <i>février 2014</i>
Rejet du lac	0,088 (7 %)	0,044 (6 %) <i>novembre 2014</i>	0,15 (9 %) <i>janvier 2015</i>

Les évolutions du débit de La Marque sur l’année 2014 (Figure 34) indiquent qu’elles sont fortement liées aux conditions pluviométriques. Par exemple le débit de la rivière passe en 24 h, de $2,1 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ à $3,2 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ lors de la pluie du 9 juillet (23 mm) et de $0,9 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ à $1,6 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ lors de l’évènement du 3 novembre (22 mm). Ces données montrent que les apports à La Marque sont fortement liés au lessivage, sans pour autant écarter totalement des échanges avec la nappe.

Enfin pour le lac, comme il l’a déjà été mentionné, les débits ne sont pas continus et sont fonction du niveau de l’eau dans le lac. Généralement, on peut remarquer que les rejets sont liés à la pluviométrie, en considérant cependant qu’un pluviomètre ne peut pas être le reflet d’un évènement pluvieux sur l’ensemble du bassin versant d’un système aquatique.

Enfin pour les calculs de bilan massique, les données autres que les débits ont été mesurées mensuellement. Ainsi, les données de la figure 34a ont dû être dégradées (Figure 34b), conduisant à une perte d’information inhérente à ce genre de traitement. Sur la Figure 34b, les périodes de hautes-eaux sont définies en février, juin, juillet et janvier et assimilées aux forts débits (*i.e.* supérieurs à la moyenne de $0,86 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$). Au contraire, les périodes de basses-eaux sont caractérisées par de faibles débits, observables en particulier en avril, septembre et octobre. Ce traitement suppose par ailleurs, que la concentration d’un paramètre soit considérée comme constante sur le mois, ce qui n’est probablement pas le cas au vu des variations de débit présentées sur la Figure 34a.

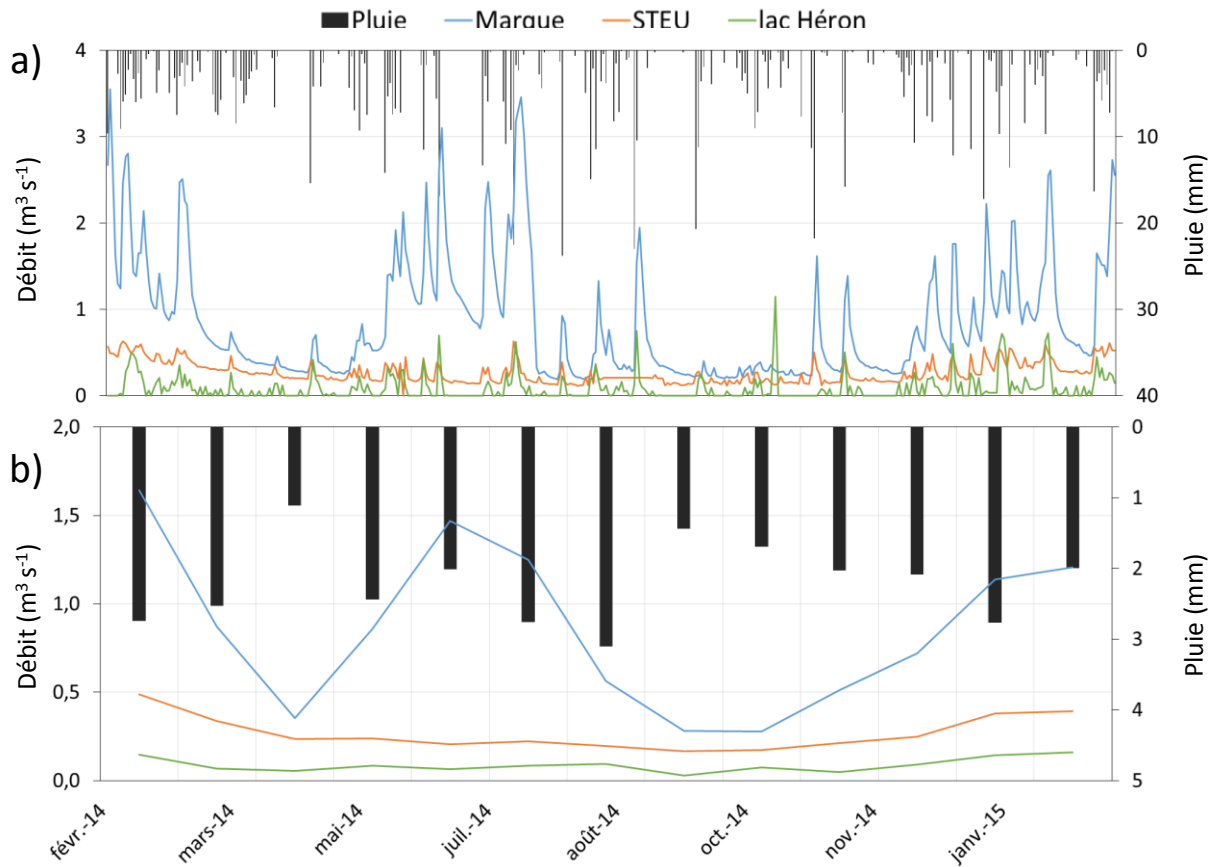


Figure 34. Débits de La Marque au point amont (LM1), du rejet de la STEU et du lac du Héron lors du suivi mensuel entre Février 2014 et Février 2015. (a) Données journalières ; (b) moyennes mensuelles.

En juin-juillet 2014 et mars-avril 2015, des suivis haute-fréquence ont été réalisés à Tressin et Hempempont à l'aide des stations automatiques de l'AEAP. Il nous a donc paru important de préciser l'évolution des débits au cours de ces deux périodes. Il est à noter que la valeur de hauteur d'eau maximale de 516 cm n'est pas représentative de la réalité car c'est le seuil maximal qui peut être enregistré par l'appareil embarqué dans la station mobile de l'AEAP. De plus, les valeurs d'hauteurs d'eau semblent beaucoup trop importantes vis-à-vis de cette rivière, il faudrait s'assurer de cette mesure, néanmoins les valeurs sont données ici à titres informatif et comparatif.

Lors du suivi estival, du 23 juin au 23 juillet, les périodes de basses-eaux et de hautes-eaux sont clairement identifiables (Figure 35). La période de hautes-eaux est définie entre le 28 juin et le 16 juillet avec en moyenne, un débit de $3,3 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ et une hauteur d'eau de 338 cm. Les deux périodes de basses-eaux sont caractérisées par des débits moyens allant de $0,57$ à $1,4 \text{ m}^3 \text{s}^{-1}$ et des hauteurs d'eaux de 37 à 183 cm.

Les conditions hydrologiques du suivi printanier sont un peu moins contrastées. La période de hautes-eaux définie entre le 25 mars et le 4 avril (Figure 35), est caractérisée par un débit et une hauteur d'eau moyenne de $2,01 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et 508 cm, respectivement. Les basses-eaux sont représentées par des moyennes de débit et de hauteurs d'eaux allant de 1,1 à $1,2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et de 402 à 442 cm, respectivement.

Lors des deux suivis haute-fréquence (HF), les rejets du lac et de la STEU sont globalement plus importants en période de hautes-eaux (Figure 35). En effet le débit du lac est en moyenne sur les deux suivis de $0,13 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en période de hautes-eaux, contre $0,018 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en basses-eaux. En sortie de STEU, le débit moyen atteint $0,33 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en hautes-eaux contre $0,22 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en période de basses-eaux.

Enfin de façon logique, la pluviométrie journalière cumulée est plus importante en période de hautes-eaux avec en moyenne journalière sur les deux périodes de suivi, 4,0 mm de pluie contre 1,1 mm en période de basses-eaux.

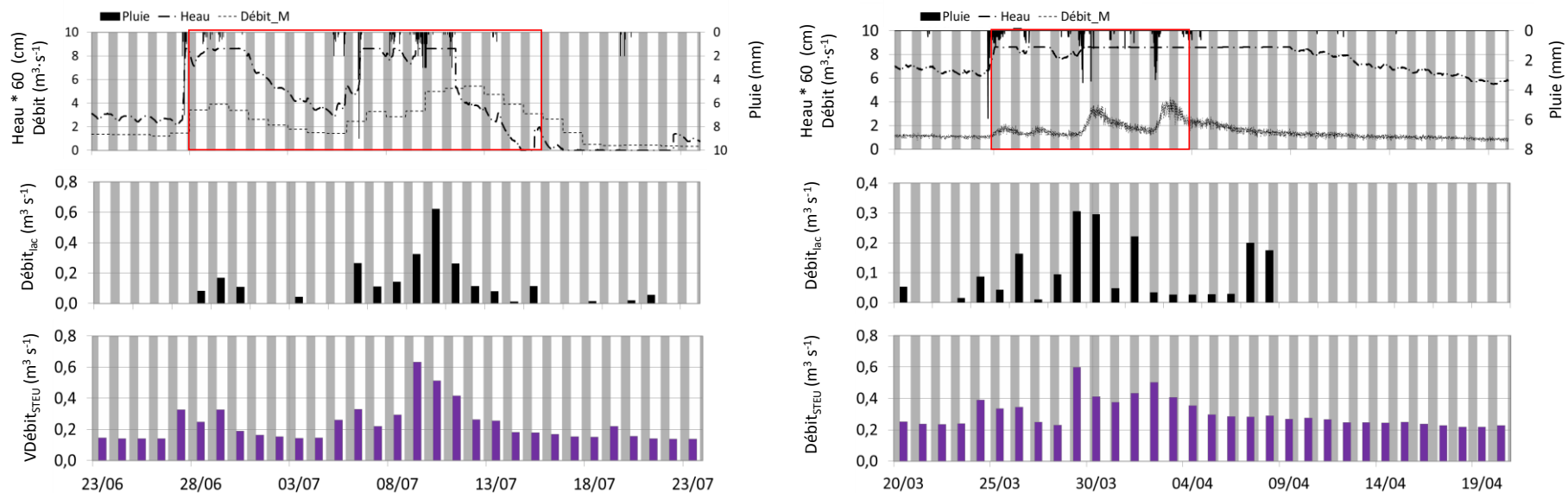


Figure 35. Conditions hydrologiques dans La Marque lors des suivis haute-fréquence et débits journaliers du rejet de la STEU et du lac du Héron.

V.2. Calcul de charge et de contribution

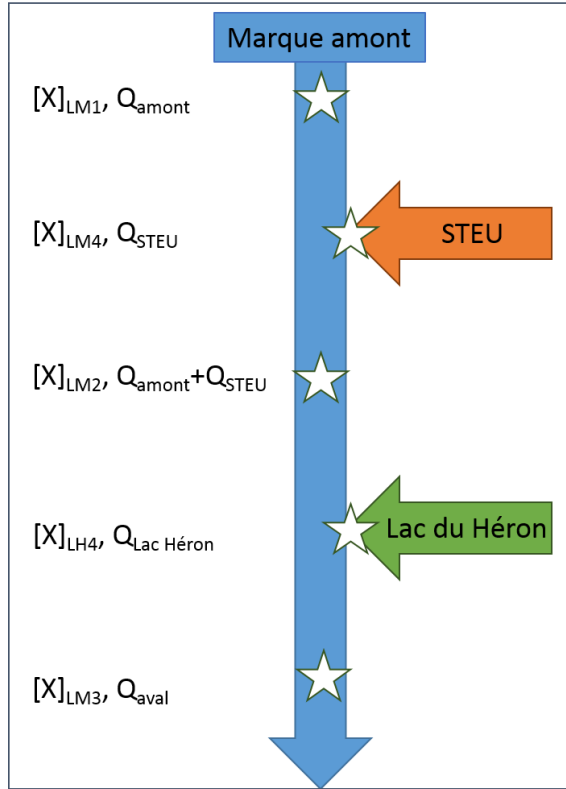


Figure 36. Schéma du site d'étude pour le calcul des charges et des contributions.

Au vu des nombreuses données à traiter dans ce chapitre, il nous a paru nécessaire de faire un point sur les calculs dont les résultats seront présentés dans les parties suivantes. Nous avons travaillé à l'aide de deux paramètres indépendants. Premièrement, les concentrations dans La Marque amont (LM1), dans le rejet de la STEU (LM4), en aval de la STEU (LM2), en sortie du lac du Héron (LH4) et enfin dans La Marque, en aval du lac du Héron (LM3) ont été considérées (Figure 36). Deuxièmement, les débits de La Marque amont, de la STEU et du lac du Héron ont été utilisés. Par ailleurs, nous avons également fait l'hypothèse qu'entre les stations LM1 et LM3, seuls les apports de la STEU et du lac du Héron étaient significatifs en termes de débit (Q).

Ainsi, $Q_{aval} = Q_{amont} + Q_{STEU} + Q_{Lac\ du\ Héron}$.

Il est à noter que le débit de la rivière provient d'une base de données nationale (Banque Hydro), et est relevé journalièrement à la station de Bouvines, en amont de notre zone d'étude. Il ne nous a pas été possible de vérifier l'état conservatif des débits sur notre tronçon ; les estimations qui vont suivre sont donc un travail préliminaire à l'évaluation de la contribution des deux ouvrages de traitement de l'eau.

La comparaison entre les concentrations mesurées et calculées à la station LM2 a été réalisée par l'équation 5.

$$[X]_{calc.LM2} = \frac{[X]_{LM1} \times Q_{amont} + [X]_{LM4} \times Q_{STEU}}{Q_{amont} + Q_{STEU}} \quad \text{Eqn. 5}$$

Ce calcul nous a permis de vérifier si le paramètre considéré avait un comportement de type conservatif ou non. Ce travail a également été réalisé pour la station en aval du rejet du lac du

Héron (LM3). Etant donné les faibles débits et concentrations de cet ouvrage par rapport à ceux de La Marque, les résultats n'étaient pas très pertinents. Ainsi, les concentrations en LM2 et en LM3 ne sont pas significativement différentes. Ces résultats ne seront donc pas repris en détail au cours de ce chapitre.

Nous nous sommes également intéressés aux charges de contaminants (Eqn. 6) délivrées par La Marque en amont et par les deux ouvrages (STEU et lac).

$$\text{Charge } X_{\text{système}} = [X]_{\text{Station}} \times Q_{\text{système}} \quad \text{Eqn. 6}$$

Avec $[X]_{\text{station}}$, la concentration de l'élément à la station considérée ; $Q_{\text{système}}$, le volume total d'eau déversé par le système (rivière amont, STEU ou lac) sur le mois observé.

Enfin, la contribution relative de chaque ouvrage a été calculée en considérant le système précédemment décrit (Figure 36 ; Eqn. 7 et Eqn. 8). La contribution est calculée comme le rapport entre la charge de l'ouvrage sur la charge totale.

$$\text{Contribution}_{\text{STEU}} = \frac{\text{Charge}_{\text{STEU}}}{\text{Charge}_{\text{lac Héron}} + \text{Charge}_{\text{STEU}} + \text{Charge}_{\text{Marque amont}}} \quad \text{Eqn. 7}$$

$$\text{Contribution}_{\text{lac Héron}} = \frac{\text{Charge}_{\text{lac Héron}}}{\text{Charge}_{\text{lac Héron}} + \text{Charge}_{\text{STEU}} + \text{Charge}_{\text{Marque amont}}} \quad \text{Eqn. 8}$$

V.3. Impact du rejet de la STEU sur la qualité de l'eau de La Marque

Au cours de cette partie, les Figures 37 à 46 présentent l'évolution mensuelle de chaque paramètre (O_2 , COD, NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-} , Cu, Pb, Zn, CAF, CBZ) sur l'année 2014. Les résultats proviennent de La Marque en amont des ouvrages (LM1), en sortie de STEU (LM4), à l'aval de la STEU (LM2) ainsi que la concentration calculée en LM2. Ces figures indiquent également les charges mensuelles, amenées par La Marque en amont des ouvrages, par la STEU et par le lac du Héron. La contribution de la STEU est également indiquée en % et la valeur moyenne annuelle de chaque station échantillonnée est représentée.

Par ailleurs, le percentile 10 pour l'oxygénation, les percentiles 90 pour le COD et les nutriments et les moyennes annuelles pour les ETM, dans la rivière en aval de la STEU ont été calculés et comparés aux seuils des classes et aux NQE-MA, définies dans le cadre de la DCE. Ces normes et limites de classes permettent de qualifier l'état écologique d'une masse d'eau (Chapitre I).

Enfin, pour savoir si le rejet de la STEU pourrait déclasser la qualité des eaux de La Marque à lui-seul, nous avons fait l'hypothèse et la simulation que l'eau en amont était peu chargée en COD, nutriments et métaux. Pour les valeurs prises pour le COD et les nutriments, nous nous sommes basés sur des concentrations basses de bon état selon l'état écologique. Pour ce qui est des métaux, nous avons pris les teneurs moyennes d'une rivière peu contaminée en éléments traces métalliques (La Selle) d'après l'expertise de l'Agence de l'Eau Artois-Picardie (Chapitre I).

V.3.a. Paramètres généraux

V.3.a.i. Oxygène dissous

Bien que ce paramètre soit un gaz dissous dont les teneurs sont liées aux échanges avec l'atmosphère, nous avons trouvé pertinent de le considérer comme un paramètre « classique » étant donné que les points d'études sont très rapprochés et que le régime hydrodynamique de La Marque est peu turbulent.

La concentration moyenne annuelle en oxygène dissous relevée en sortie de STEU (10 mg L^{-1}) est supérieure à celle retrouvée au sein de La Marque ($6,4 \text{ mg L}^{-1}$) (Figure 37). De plus la charge d'oxygène dissous amenée par la STEU est en moyenne de $6\,977 \text{ kgO}_2 \text{ mois}^{-1}$, ce qui représente une contribution de 34 % de la charge totale du système considéré (Marque amont / STEU / lac du Héron). On note également que les concentrations mesurée et calculée en LM2 sont similaires avec une valeur moyenne égale à $7,0 \text{ mg L}^{-1}$ et un écart moyen de 3%.

Au niveau de l'évolution mensuelle, le rejet de la STEU présente une meilleure oxygénation tout au long du suivi, excepté en avril et en novembre où les concentrations sont proches de celles de la rivière. En général, l'écart entre la valeur mesurée et calculée en aval de la STEU (LM2) est négligeable. Cela indique que la charge d'oxygène amenée par la STEU n'a pas le temps d'être consommée en LM2 (ou n'est en tout cas pas observable). En juin, octobre, novembre et décembre l'écart est par contre supérieur à 20 %. En juin, un excès d'oxygène mesuré en LM2 indiquerait que la production primaire, enrichit la rivière sur moins d'un kilomètre. Au contraire en octobre, novembre et décembre, la concentration mesurée en LM2 est plus faible que celle calculée. Cela est dû à la dominance de phénomènes de dégradation de la matière organique. D'autre part, la variation mensuelle de la contribution de la STEU présente des valeurs plus importantes en période de basses-eaux : en avril (37 %), septembre (47 %) et octobre (45 %).

Pourtant, cela ne semble pas avoir d'impact très significatif sur les teneurs relevées en aval de l'ouvrage (LM2) (Figure 37).

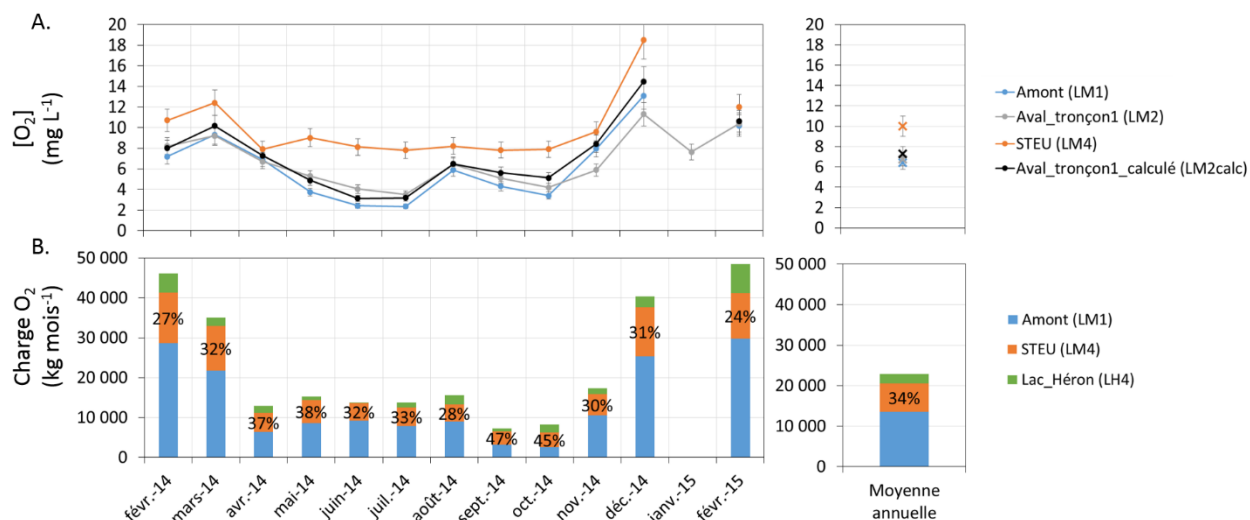


Figure 37. Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en oxygène dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles d'oxygène dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 5 % pour l'oxygène reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Au final, l'oxygénation artificielle des eaux en sortie de STEU (présence d'une cascade avant le rejet) ne procure pas une forte ré-oxygénation du cours d'eau. Cela s'explique par un débit insuffisant de la STEU et d'une demande en oxygène du cours d'eau qui est généralement importante dans La Marque Rivière. Ainsi, le percentile 10 des teneurs en dioxygène dissous dans La Marque sur l'ensemble du tronçon étudié est d'environ $3,7\ mg\ L^{-1}$ sur l'année 2014, ce qui décline le cours d'eau en état médiocre.

V.3.a.ii. COD

En moyenne, la concentration en COD en rejet de STEU est de $5,3\ mg\ L^{-1}$, valeur inférieure à celle trouvée en amont (LM1 ; $7,3\ mg\ L^{-1}$; Figure 38). Ceci implique logiquement que la concentration calculée en LM2 est inférieure à l'amont avec une moyenne de $6,7\ mg\ L^{-1}$, en raison du rejet de la STEU. Cependant, la concentration mesurée à ce point aval est égale à celle mesurée en amont. Ces observations sont basées sur une moyenne annuelle et les résultats mensuels mettent en avant une autre tendance.

En effet, les variations mensuelles indiquent que les concentrations en COD sont similaires entre la station amont, le rejet de la STEU et l'aval de l'ouvrage. Quelques exceptions sont à noter, de

septembre à novembre. En septembre, la concentration de la STEU est maximale avec une valeur de 13 mg L^{-1} ce qui enrichit le cours d'eau en aval de 29 %. Cet impact est également clairement mis en évidence par la contribution de la STEU qui est de 54 % et largement supérieure à sa valeur moyenne, en raison des conditions de basses-eaux dans La Marque. Au contraire en octobre et novembre, les concentrations au rejet (LM4) sont nettement inférieures à celles mesurées en amont. Malgré la part en volume relativement importante de la STEU en octobre (39 %) et en novembre (29 %), qui devrait alors avoir un effet de dilution, les teneurs en COD mesurées en aval restent très importantes, en particulier en novembre où un maximum de 30 mg L^{-1} est enregistré. Ces valeurs très particulières n'ont pas été expliquées, ni par une hydrologie ou une oxygénation très différentes des autres mois. On peut se demander pourquoi un apport de COD lié à de la minéralisation partielle de COP et/ou à des apports endogènes (remises en suspension de sédiment par exemple) ou exogènes (lessivage des sols) n'auraient lieu qu'à cette période. Une autre hypothèse serait un apport important et accidentel de COP en rejet de STEU qui produirait en aval une augmentation des teneurs en COD. Cette tendance au mois de novembre n'a pas été observée sur d'autres paramètres.

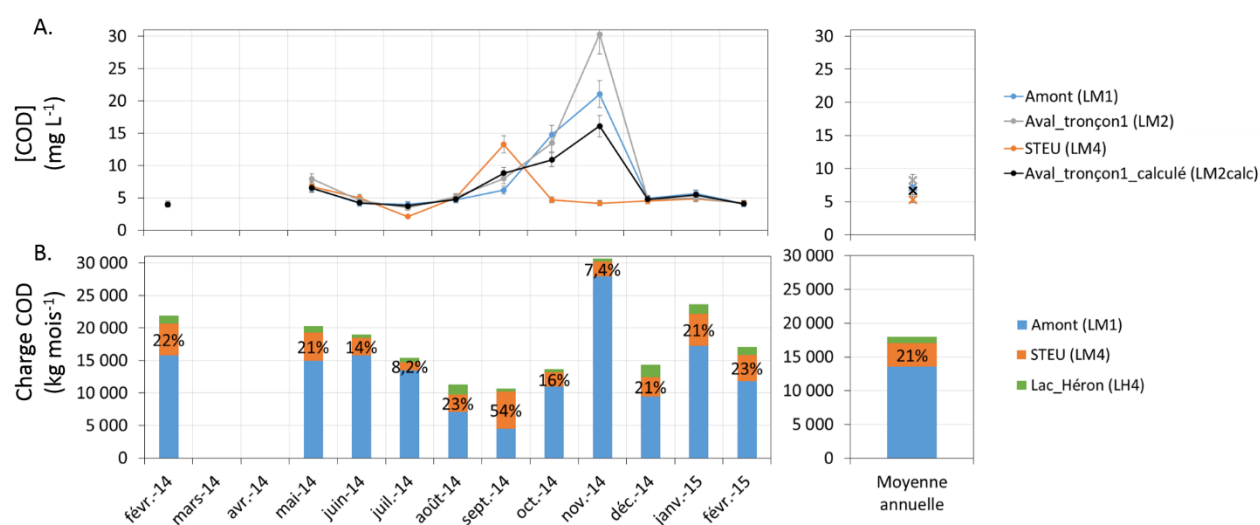


Figure 38 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en COD dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de COD de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le COD reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Sur un plan réglementaire, le percentile 90 des teneurs en COD est de 14 mg L^{-1} sur l'année 2014 en LM2, ce qui donne comme indication que ce paramètre déclassé l'état écologique (classe médiocre). Avec la simulation des eaux moins chargées en COD en amont, les teneurs calculées

Chapitre V – Estimation de l'impact de deux ouvrages de traitement des eaux sur le milieu naturel récepteur
en aval donnent un percentile 90 de 3 mg L^{-1} , ce qui confèrerait un très bon état vis-à-vis de ce paramètre. Ces données montrent que le rejet de la STEU ne dégrade pas l'état écologique par rapport au COD et qu'il faudrait entreprendre des actions sur la partie amont du cours d'eau pour améliorer son état.

V.3.b. Nutriments

V.3.b.i. Nitrates

Les moyennes annuelles en nitrates relevées en amont, en rejet de STEU et en aval de cet ouvrage sont similaires, avec une valeur moyenne de $4,0 \text{ mgN L}^{-1}$. De plus, la contribution moyenne de la STEU vis-à-vis de ce paramètre est en moyenne de 19 %. Ceci indique que cet ouvrage n'a pas d'impact important en moyenne sur les teneurs en nitrates dans la rivière.

Les variations mensuelles des concentrations en NO_3^- dans La Marque amont sont limitées (hormis un pic en janvier 2015). Dans le rejet de la STEU, des variations importantes sont observées, probablement en lien avec des performances irrégulières de traitement de l'ouvrage. Il semble en effet que lors des périodes de basses-eaux, le traitement des nitrates soit plus efficace (mars-mai et septembre octobre) car la STEU reçoit moins d'eaux « pluviales » à traiter. Par ailleurs les valeurs des concentrations mesurées et calculées en LM2 (Figure 39) sont très semblables, avec une plage de variations relatives comprise entre -15 % et 18 %, excepté en octobre où la différence atteint 34 % (en raison notamment des faibles teneurs dans La Marque et dans le rejet de la STEU). Cela met en avant le comportement globalement conservatif de ce paramètre sur le tronçon étudié et confirme qu'il n'y a pas d'autres apports significatifs à part celui de la STEU (on aurait pu en effet imaginer un apport éventuel par la nappe). La contribution de la STEU est globalement plus importante lorsque les teneurs en NO_3^- relevées dans le rejet sont supérieures à celles de La Marque (février, juin, juillet, août et décembre 2014, ainsi que janvier 2015). Lors de ces périodes, l'apport de la STEU participe à enrichir faiblement les teneurs en NO_3^- en aval.

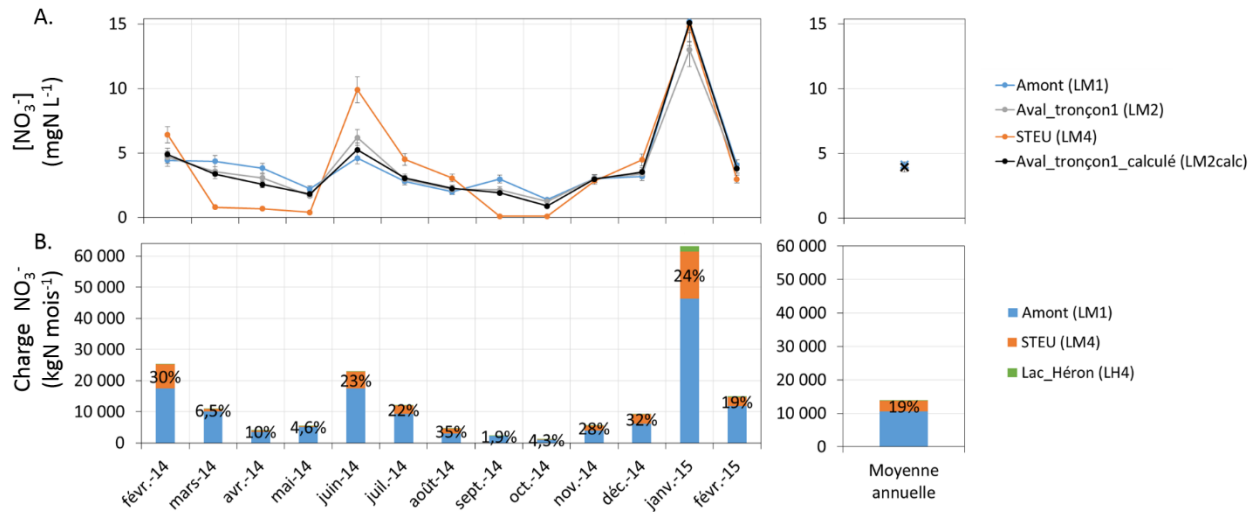


Figure 39 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en nitrates dans la Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de nitrates de la Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour les nitrates reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

V.3.b.ii. Ammonium

En raison d'un dysfonctionnement de la STEU en septembre 2014, les concentrations moyennes en ammonium sur l'année de suivi montrent que la teneur en amont ($2,3 \text{ mgN L}^{-1}$) est inférieure à celle trouvée dans le rejet de STEU ($5,4 \text{ mgN L}^{-1}$) et par conséquent que l'apport de cet ouvrage enrichit les eaux de surfaces en aval ($3,5 \text{ mgN L}^{-1}$) (Figure 40). Nous verrons par la suite, que cette tendance moyenne est différente de ce qui est relevé mensuellement. De plus, l'ammonium a un comportement conservatif car les teneurs mesurée et calculée en LM2 sont très proches et l'enrichissement moyen observé en aval est dû à l'apport de la STEU. Ainsi l'oxydation de l'ammonium en nitrate et/ou sa consommation par la biomasse végétale ne sont pas mis en évidence à partir des données relevées en aval.

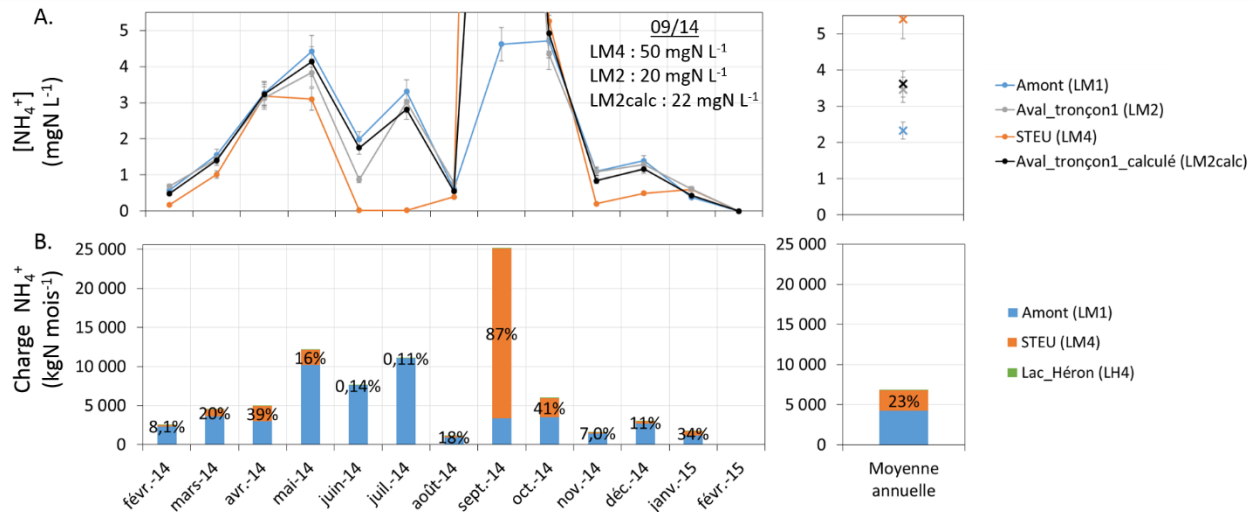


Figure 40 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en ammonium dans la Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles d'ammonium de la Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour l'ammonium reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Comme pour les nitrates, les teneurs en ammonium sont variables au cours de l'année en sortie de STEU, en raison d'une efficacité de traitement qui n'est pas toujours optimale. Si l'on compare les variations mensuelles de ces deux paramètres, on peut constater qu'elles sont anti-corrélées. Ceci est à relier au type de traitement effectué dans la STEU de Villeneuve d'Ascq. Il est alors possible de présenter 3 cas de figures : (i) la nitrification n'est pas optimale dans le bassin biologique ; des valeurs importantes en ammonium et faibles en nitrates sont alors mesurées en sortie (avril, mai, septembre et octobre) ; (ii) la nitrification est optimale mais la dénitrification ne s'opère pas totalement ; de faibles teneurs en ammonium s'accompagnent de plus fortes concentrations en nitrates en sortie (février 2014, juin, juillet, août et janvier 2015) ; et (iii) la nitrification et la dénitrification sont correctement réalisées ce qui donnera en sortie des faibles teneurs en ammonium et en nitrates (novembre, décembre et février). Ces variations d'efficacité sont probablement liées au fait que la station d'épuration reçoit des eaux pluviales et usées. En conséquence l'effluent, de nature variable, subit un temps de traitement plus ou moins long selon les conditions météorologiques.

Les concentrations mesurées mensuellement dans la rivière en amont, sont toujours supérieures (excepté en septembre) au rejet de la STEU. Cette observation semble indiquer que la rivière est déjà fortement impactée par des rejets urbains mal ou pas traités du tout. A l'aval de la STEU (LM2), les concentrations mesurée et calculée sont généralement équivalentes (-12 à +11%), avec

des écarts relatifs pouvant atteindre des valeurs plus fortes, notamment quand les concentrations en sortie de STEU sont faibles (février, juin, août, novembre et janvier 2015). Logiquement, les apports de la STEU diluent donc la rivière avec des teneurs en aval plus faibles qu'en amont (sauf pour le mois de septembre où un dysfonctionnement dans le traitement au sein de la STEU a été répertoriée par VEOLIA). Ce dysfonctionnement a pour conséquence de fausser les moyennes annuelles qui avaient permis de dire que le rejet de la STEU participait à enrichir l'aval.

En septembre, le dysfonctionnement du traitement biologique au sein de la STEU conduit le rejet à apporter une charge importante d'ammonium (87% du total), et provoque ponctuellement une dégradation importante de la qualité de la rivière. Lors des périodes de basses-eaux en avril et en octobre, la contribution de la STEU est importante (environ 40 %) et les teneurs en amont, en aval et dans le rejet de STEU sont plus proches.

En conclusion, les rejets de la STEU diluent faiblement les teneurs en ammonium tout au long de l'année. Un dysfonctionnement du traitement peut néanmoins ponctuellement et fortement impacter la qualité de l'eau.

V.3.b.iii. Phosphates

En moyenne sur l'année, les concentrations en phosphates en amont, au rejet de la STEU et en aval de cet ouvrage sont similaires ($0,44 \text{ mgP L}^{-1}$) avec une contribution en charge de la STEU égale à 23 % (Figure 41). Ainsi, le rejet de la station n'impacte pas la rivière et l'on ne note pas non plus la présence d'une source ou d'un « puits » de phosphate dans la partie aval. Ce paramètre semble donc être conservatif à cette échelle de mesure.

Lors du suivi annuel, les concentrations en amont et en aval de la STEU peuvent être différentes selon les mois. En février 2014, juin, janvier et février 2015, les concentrations en aval sont supérieures à celles de l'amont (Figure 41). Lors de ces périodes, les concentrations relevées en sortie de STEU sont supérieures ou égales à l'amont, avec une contribution en charge comprise entre 19 et 75 %. L'apport de la STEU a donc un impact sur La Marque en participant à son enrichissement. Au contraire en avril et octobre 2014, les concentrations en aval sont inférieures à celles de l'amont. Lors de ces périodes de basses-eaux, les teneurs au sein du rejet sont alors très faibles ($<0,07 \text{ mgP L}^{-1}$) comparées à celle de la rivière ($0,33$ et $0,62 \text{ mgP L}^{-1}$ en amont) et la part du débit de la STEU est importante (environ 40 %). L'impact du rejet est donc une dilution des concentrations en phosphates dans La Marque. Le reste du temps, les concentrations amont et

aval de l'ouvrage ne sont pas significativement différentes, malgré le fait que la contribution de la STEU puisse être importante (e.g. décembre).

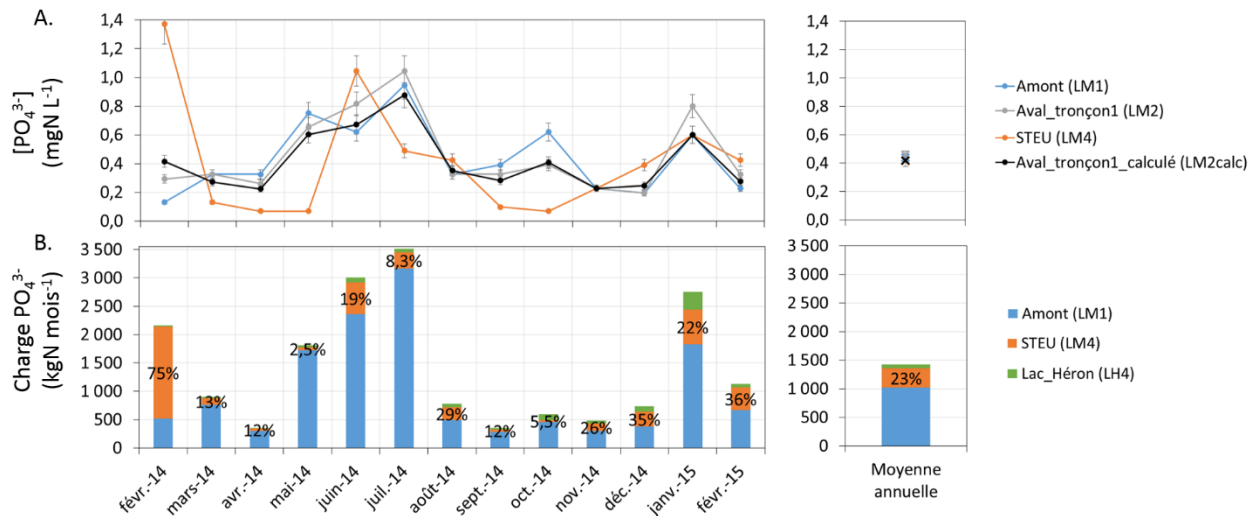


Figure 41 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en phosphates dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de phosphates dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour les phosphates reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Du point de vue réglementaire, les teneurs en nitrates relevées en aval du rejet de la STEU ne participent pas à la dégradation de la masse d'eau. En effet, la valeur du percentile 90 en LM2 est inférieure à 11,3 mgN L⁻¹, qui est la limite à ne pas dépasser pour rester dans la classe du bon état. En revanche, les percentiles 90 des concentrations en ammonium et en phosphates à la station LM2, indiquent que ces paramètres sont déclassant. Les valeurs de 4,3 mgN L⁻¹ et de 0,81 mgP L⁻¹ confèrent au cours d'eau un mauvais état.

L'hypothèse d'avoir des teneurs plus faibles en NH_4^+ et PO_4^{3-} en amont (LM1), permet d'obtenir des concentrations calculées en LM2 de 2,0 mgN L⁻¹ et 0,16 mgP L⁻¹. La contribution de la STEU enrichirait donc encore les eaux de surface de La Marque, au point que les percentiles 90 de ces paramètres déclasseraient le cours d'eau en état médiocre pour l'ammonium (2-5 mgNH₄ L⁻¹ ou 1,6-3,9 mgN L⁻¹) et mauvais pour les phosphates (>2 mgPO₄ L⁻¹ ou >0,65 mgP L⁻¹). Ceci est dû en grande période aux périodes de basses-eaux lorsque le volume de la STEU est non négligeable par rapport au débit de La Marque. Ainsi, contrairement au cas du COD décrit précédemment, l'amélioration de l'état écologique envers l'ammonium et les phosphates doit passer par des actions de reconquête de la qualité de l'eau, en amont de la rivière et par

l'amélioration du traitement de ces substances en STEU (bien qu'actuellement, les abattements soient importants et conformes à la réglementation en vigueur). Plusieurs pistes seraient envisageables avec les filières déjà en place. Afin d'obtenir une eau plus épurée, on pourrait imaginer une charge de boue activée plus importante dans le bassin biologique avec un temps de contact plus important. La diminution des teneurs en ammonium pourrait être envisagée par des cycles d'oxygénation plus importants. Un compromis serait alors probablement à trouver car l'élimination biologique du phosphore passe par des processus anaérobiques au cours desquels, les bactéries accumulent le phosphore. Une autre possibilité serait de sur-dimensionner les STEU afin d'augmenter le temps de contact entre les eaux usées brutes et les différents processus de traitement. Cependant au vu des taux d'abattements qui restent conformes vis-à-vis de la loi, de tels travaux ne seront probablement pas envisagés pour des raisons économiques.

V.3.c. ETM

V.3.c.i. Cuivre

La teneur moyenne annuelle en sortie de STEU est de $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$, supérieure à la concentration moyenne en amont qui est égale à $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$. En aval, aucun enrichissement n'est noté malgré une contribution de la STEU de 32 %.

Cette tendance est également visible mensuellement, en particulier en février 2014, de mai à juillet, en novembre et en décembre ainsi qu'en février 2015. Bien que la concentration dans le rejet de STEU soit supérieure à la teneur en amont et malgré les contributions de la STEU comprises entre 23 et 47 %, il n'y a pas de différence significative entre l'amont et l'aval (Figure 42) sur ces mois. La présence de cuivre en sortie de STEU peut être liée aux canalisations d'eau potable.

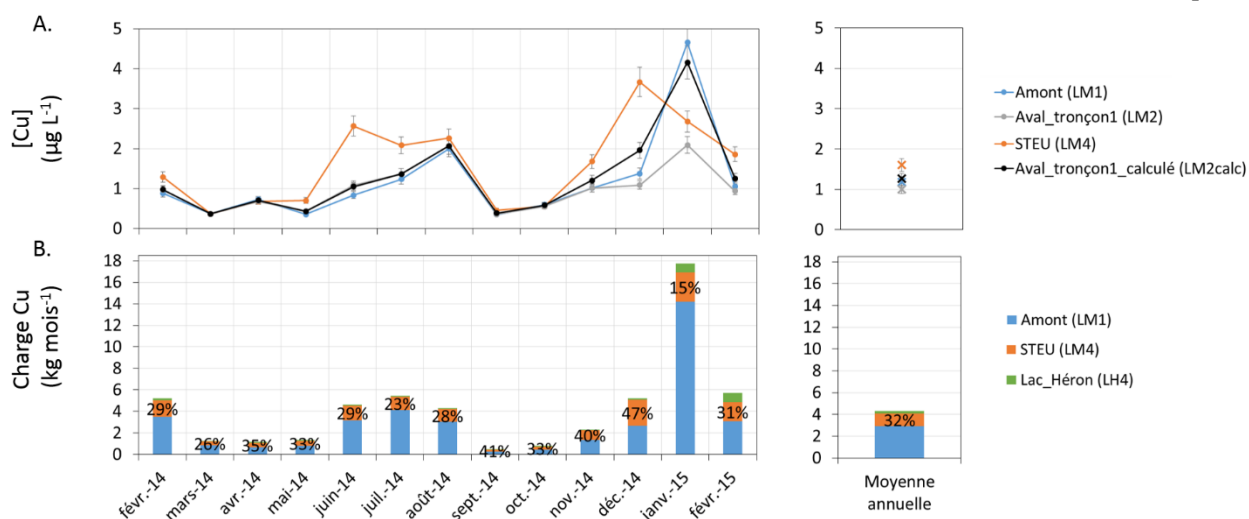


Figure 42 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en cuivre dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de cuivre dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le cuivre reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Globalement, les concentrations mesurées et calculées en aval (LM2) sont très similaires sauf en décembre 2014 et en janvier 2015, où les teneurs mesurées sont inférieures à $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Cette valeur suggère que les apports en cuivre dissous (probablement assez réactif) ne sont pas conservatifs même sur des courtes distances, et qu'une partie du cuivre s'adsorberait rapidement sur les particules.

Vis-à-vis de l'arrêté français du 28 août 2015 relatif à la DCE, la NQE-MA du Cu est de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux de surfaces continentales. La concentration moyenne annuelle relevée en amont et en aval de la STEU ($1,1 \mu\text{g L}^{-1}$) peut donc dégrader l'état écologique du cours d'eau vis-à-vis du cuivre. Dans l'hypothèse où La Marque amont contiendrait des concentrations en cuivre proche du bruit de fond, l'apport de cuivre par la STEU (en supposant que cet élément ait un comportement conservatif) n'aurait pas d'impact sur l'état écologique du cours d'eau qui resterait donc en bon état. Les actions à mener pour la reconquête de La Marque par rapport à cet élément se portent donc prioritairement en amont de Villeneuve d'Ascq.

V.3.c.ii. Plomb

Les moyennes annuelles en plomb au sein de la rivière (amont et aval) et dans le rejet de la STEU sont identiques avec une valeur moyenne de $0,21 \mu\text{g L}^{-1}$. De plus, les concentrations mesurées et

calculées en LM2 sont très proches et égales à 0,20 et 0,23 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivement. Cela suggère un comportement conservatif de cet élément à l'échelle annuelle (Figure 43).

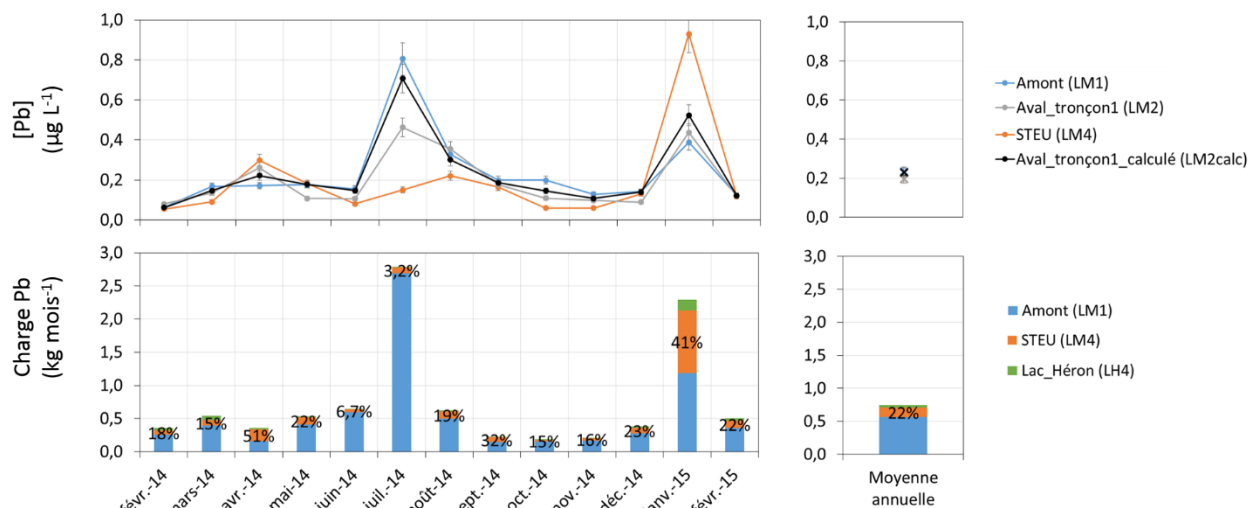


Figure 43 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en plomb dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de plomb dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le plomb reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Au niveau du suivi mensuel, deux mois sont très particuliers. Premièrement en juillet 2014, une concentration maximale est mesurée en amont (0,81 $\mu\text{g L}^{-1}$), sans que l'on note un évènement climatique particulier. Deuxièmement en janvier 2015, où la teneur dans le rejet de la STEU atteint une valeur importante de 0,93 $\mu\text{g L}^{-1}$. Dans ces deux cas et comme pour le cuivre, les concentrations calculées sont supérieures à celles mesurées en LM2, suggérant un piégeage rapide de l'excès de plomb apporté au système. En aval, les teneurs n'excèdent en effet jamais 0,46 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Hormis en avril 2014 et en janvier 2015 où la charge de la STEU représente respectivement 51% et 41% des apports, l'ouvrage n'est dans l'ensemble pas un contributeur important avec des valeurs comprises entre 1,5 et 23% tout au long de l'année.

Au final, d'un point de vue réglementaire, le plomb ne pose pas de problème et semble venir d'une contamination diffuse, présente dans La Marque et dans le rejet de la STEU. En effet, la NQE-MA est de 1,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ et est bien supérieure à la concentration moyenne relevée dans La Marque (0,21 $\mu\text{g L}^{-1}$).

V.3.c.iii. Zinc

Sur l'année 2014, la concentration moyenne de zinc en sortie de STEU est de $52 \mu\text{g L}^{-1}$ et largement supérieure à celles mesurées au sein de la rivière, que ce soit en amont ($5,1 \mu\text{g L}^{-1}$) ou en aval ($13 \mu\text{g L}^{-1}$) (Figure 44). Par ailleurs, la concentration mesurée en LM2 est en moyenne significativement inférieure à celle calculée ($19 \mu\text{g L}^{-1}$ en moyenne), ce qui indique une perte substantielle de zinc dissous sur le tronçon étudié. Au niveau de la charge moyenne apportée par le rejet de la STEU, la valeur est également très importante (77%). La présence de zinc dans les effluents de STEU est connue et provient des eaux de ruissellement sur certains toits et de l'utilisation très courante de ce métal dans des matériaux de revêtements urbains [*e.g.* surfaces bitumineuses, (Sellami-Kaaniche, 2014) et références incluses].

Comme pour la moyenne annuelle, les concentrations mensuelles de zinc dans le rejet de la STEU sont toujours très supérieures aux teneurs mesurées en amont de la zone d'étude (LM1) et la contribution en charge de l'ouvrage varie entre 52 % (janvier) et 92 % (septembre et novembre). L'impact en aval se traduit logiquement par un enrichissement en zinc dans les eaux de surface de 52 (février 2014 et janvier) à 127 % (septembre) par rapport à l'amont. Le rejet de la STEU participe donc à enrichir significativement les eaux de surface de La Marque, quelles que soient les conditions hydrologiques de la rivière. Il est à noter que la concentration mesurée est généralement inférieure à celle calculée en aval, excepté lors de quelques événements (avril, janvier et février 2015). Il existe donc au sein de la rivière un processus d'adsorption rapide lors d'apport de zinc dissous, surtout si celui-ci est relativement réactif dans le rejet de la STEU mais cet aspect n'a pas été abordé expérimentalement au cours de ce travail.

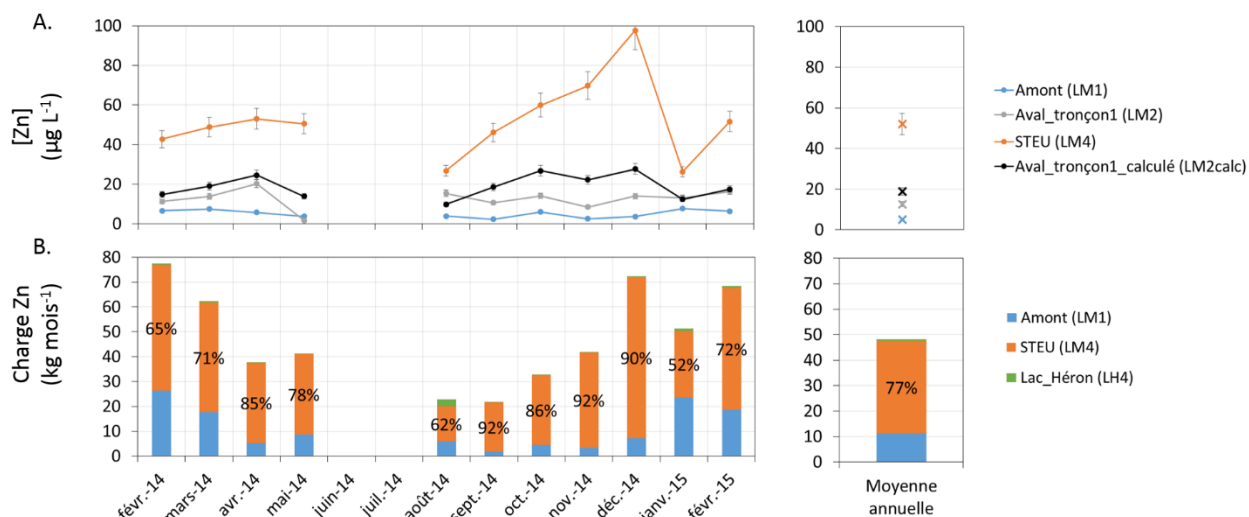


Figure 44 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en zinc dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de zinc dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 10 % pour le zinc reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

Réglementairement parlant, le Zn pose donc des problèmes car la moyenne annuelle dans la rivière en aval de la STEU (LM2) de $13 \mu\text{g L}^{-1}$, est largement supérieure à la NQE-MA fixée dans l'arrêté français ($\text{NQE-MA}_{\text{Zn}} = 7,8 \mu\text{g L}^{-1}$). L'apport non négligeable en Zn par le rejet de la STEU participe clairement à la dégradation de l'état écologique du cours d'eau. A l'avenir, il faudrait donc envisager un traitement spécifique dans cette station d'épuration pour espérer pouvoir parvenir à la reconquête de l'état écologique de La Marque. Ce traitement tertiaire serait à généraliser pour d'autres substances suivies ou non dans le cadre réglementaire. Les coûts seraient alors très différents d'une simple amélioration du traitement existant (voir paragraphe II.2.b.) et conduirait alors à des traitements utilisés pour la potabilisation de l'eau (techniques membranaires, charbon actif, ozonation...).

V.3.d. Micropolluants organiques

V.3.d.i. Caféine (CAF)

Les concentrations moyennes annuelles en caféine dans la rivière, en amont et en aval sont similaires avec une moyenne de $1\,308 \text{ ng L}^{-1}$ (Figure 45). Comme indiqué au cours du Chapitre III, cette molécule se retrouve en forte quantité dans les cours d'eau en cas de rejet d'eaux usées non traitées. Son taux de dégradation rapide, d'au maximum une dizaine de jours (Nödlér et al., 2014 ; Hawker et al., 2011 ; Bradley et al., 2007) suggère une contamination récente le long de

La Marque. La concentration en sortie de STEU est largement inférieure avec une valeur moyenne de 69 ng L⁻¹ et sa contribution en charge est faible avec une moyenne de 6 % sur l'année. Cette valeur de concentration est dans la gamme de celles retrouvées en sortie de STEU et correspond à une eau traitée par voie biologique qui dégrade efficacement la caféine. Ainsi, le rejet de la STEU serait plutôt bénéfique à la rivière en diluant ses teneurs.

Les variations mensuelles des concentrations en CAF en amont sont comprises entre 121 et 655 ng L⁻¹ entre février et septembre et de 1 121 à 8 606 ng L⁻¹ d'octobre à février. Il n'y a pas de lien particulier avec des conditions climatiques exceptionnelles. Cela confirme l'importance des pressions urbaines sur le cours d'eau, qui peuvent être parfois très fortes. En aval, les teneurs mesurées et calculées ne sont généralement pas significativement différentes, conférant à la CAF la propriété d'être conservative sur le tronçon étudié. En effet, cette molécule est très soluble et tend donc à rester en solution. Elle est progressivement dégradée mais sur une échelle de temps probablement supérieure au transfert de la masse d'eau entre LM1 et LM2. Seul le mois de janvier 2015 semble indiquer que la caféine peut se dégrader rapidement sur environ 1 km. Cependant, au vu de l'évolution des teneurs le reste de l'année, nous pensons plutôt à des contaminations ponctuelles en CAF des eaux prélevées.

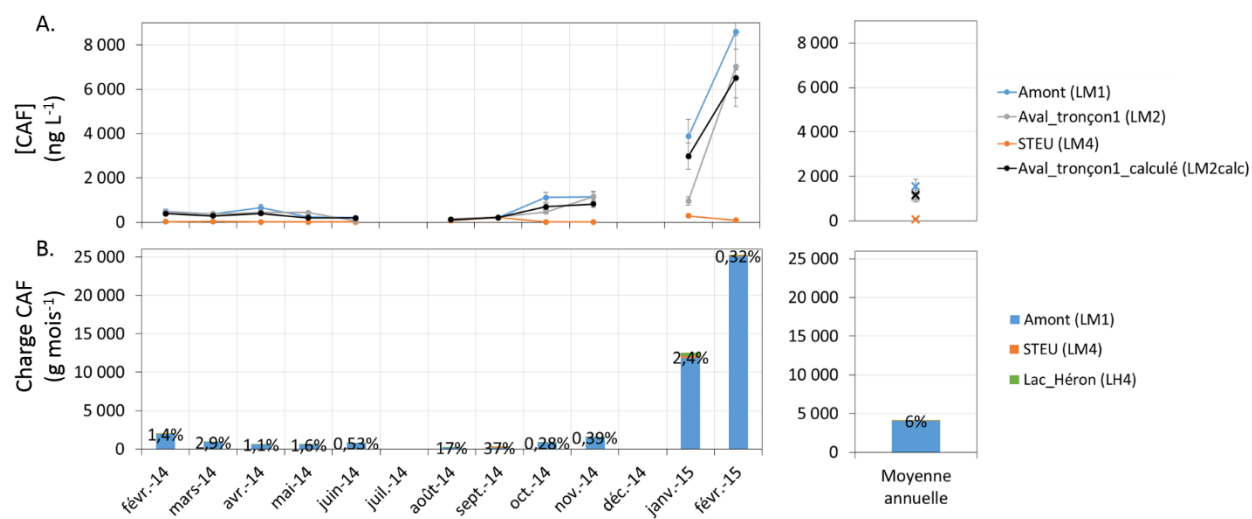


Figure 45 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en CAF dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de CAF dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 20 % pour la CAF reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

V.3.d.ii. Carbamazépine (CBZ)

La concentration moyenne annuelle en CBZ est de 276 ng L⁻¹ en amont, et est inférieure à celle du rejet de la STEU (1 838 ng L⁻¹) (Figure 46). La contribution de l'ouvrage étant en moyenne de 70 %, les eaux de surface en aval sont significativement enrichies par rapport à l'amont avec une teneur moyenne en CBZ de 601 ng L⁻¹. Par ailleurs, les concentrations moyennes mesurée et calculée en aval indiquent que cette molécule a un caractère conservatif. Ces résultats confirment que La Marque est très impactée par les rejets urbains (traités ou non) car cette molécule est peu biodégradable.

Tout au long de l'année 2014, les teneurs en sortie de STEU sont largement supérieures à celles de La Marque, en amont. Son rejet contribue de 45 à 86 %, selon les mois, à la charge transitant dans le cours d'eau. En janvier et février 2015, les concentrations en sorties de STEU sont maximales avec des valeurs respectivement égales à 3 524 et 5 182 ng L⁻¹. Les concentrations relevées en sortie de la STEU de Villeneuve d'Ascq sont plus élevées que ce qui est généralement relevé dans la littérature (Chapitre III), de 172 à 1 000 ng L⁻¹ (Soulier et al., 2011 ; Leclercq et al., 2009 ; Kasprzyk-Hordern et al., 2009 ; Tixier et al., 2003). Enfin, on note également à l'échelle mensuelle que cette molécule est globalement conservative ce qui n'est pas surprenant en raison de sa persistance dans l'environnement et de sa grande solubilité.

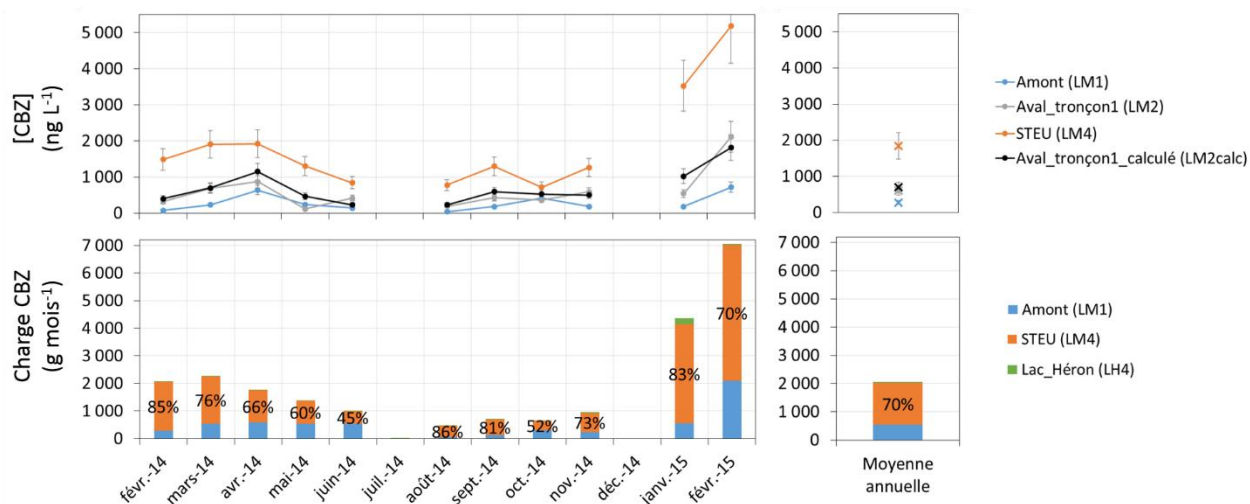


Figure 46 : Evolution mensuelle et moyenne au cours de l'année 2014 des concentrations en CBZ dans La Marque amont, en rejet de STEU et en aval de l'ouvrage (A). Charges mensuelles de CBZ dissous de La Marque, de la STEU et du lac du Héron (B). Les barres d'erreurs de 20 % pour la CBZ reflètent l'écart type estimé à partir d'un prélèvement d'eau réalisé trois fois.

V.4. Impact du rejet du lac du Héron sur la qualité de l'eau de La Marque

Le lac du Héron est le deuxième ouvrage considéré dans cette thèse pouvant engendrer un impact positif ou négatif selon les paramètres, sur la qualité de l'eau de La Marque. Au vu des résultats acquis, ce rejet ne sera pas traité comme celui de la STEU car les débits sont bien plus faibles mensuellement ainsi que la majorité des concentrations des substances analysées.

Sur les Figures 37 à 46 décrites précédemment, la charge déversée par le lac du Héron pour chaque substance a aussi été représentée. De façon générale, la contribution de ce bassin de rétention d'eaux pluviales est négligeable, allant en moyenne de 0,41 % pour NH_4^+ à 11 % pour O_2 . Les concentrations de chaque paramètre sont similaires, en amont et en aval du rejet (Tableau 22) avec un écart relatif maximal de 18 % dans le cas de la CAF. Comme énoncé dans le Chapitre IV, il n'y a pas d'enrichissement ni de dilution significatives sur les teneurs mesurées en aval du site d'étude.

Tableau 22. Comparaison des concentrations moyennes mesurées dans La Marque, en amont et en aval du rejet du lac du Héron.

	$[\text{X}]_{\text{LM2}}$	$[\text{X}]_{\text{LM3}}$
$\text{O}_2 \text{ mg L}^{-1}$	6,8	6,9
COD mg L^{-1}	8,3	7,1
$\text{NO}_3^- \text{ mgN L}^{-1}$	3,9	3,5
$\text{NH}_4^+ \text{ mgN L}^{-1}$	3,5	3,2
$\text{PO}_4^{3-} \text{ mgP L}^{-1}$	0,46	0,46
$\text{Cu } \mu\text{g L}^{-1}$	1,0	1,1
$\text{Pb } \mu\text{g L}^{-1}$	0,20	0,20
$\text{Zn } \mu\text{g L}^{-1}$	13	15
CAF ng L^{-1}	1 065	886
CBZ ng L^{-1}	601	593

Un outil intéressant pour aller plus loin dans les interprétations est la mesure en haute-fréquence, même si cette dernière se limite à l'étude de certains paramètres. C'est pour cette raison que nous avons décidé avec l'AEAP d'installer simultanément les deux stations automatiques de l'Agence

proches des points LM1 et de LM3. L’exploitation des données en LM1 a déjà été réalisée au Chapitre III (Ivanovsky et al., 2016). Aussi, la suite de ce chapitre est donc dédiée à l’étude comparative des suivis amont/aval en haute fréquence et à l’évaluation de la plus-value potentielle de cette approche.

V.5. Apport des suivis haute-fréquence

Les deux stations de l’Agence ont été installées simultanément en juin-juillet 2014 puis de nouveau en mars-avril 2015 (accompagnées cette fois-ci de la bouée instrumentée sur le lac du Héron). Pour rappel, pendant ces deux périodes de déploiement, les conditions météorologiques ont été variables avec des périodes orageuses du 27 juin au 1^{er} juillet et du 6 au 11 juillet 2014, conduisant à deux pics de débits. Au printemps 2015, le temps était relativement sec avec néanmoins des précipitations épisodiques entre le 23 mars et le 04 avril et un régime global de hautes-eaux. Comme décrit précédemment pour La Marque amont (Ivanovsky et al., 2016), la dynamique fine des paramètres est différente que l’on soit en temps sec ou en temps de pluie et ces différences sont d’autant plus marquées qu’elles s’accompagnent de changements météorologiques brutaux.

Cette dernière partie commencera par traiter de l’influence du rejet du lac sur la qualité de l’eau de La Marque en considérant les données de la station située en LM3 et celles recueillies par la bouée instrumentée. Dans un second temps, nous comparerons les données haute-fréquence en amont (LM1) et en aval (LM3) pour évaluer en temps réel l’évolution des teneurs des paramètres généraux dans La Marque, soumise principalement sur le tronçon étudié, au rejet de la STEU de Villeneuve d’Ascq.

V.5.a. Apports ponctuels du lac du Héron vus par la mesure haute-fréquence

Les figures 47 et 48 présentent les données haute-fréquence à Hempempont (et au niveau de la bouée instrumentée sur le lac au printemps 2015), avec les périodes de fonctionnement des pompes.

Tout d’abord, il est à noter que les pompes sont généralement mises en marche lors des périodes de hautes-eaux de La Marque, décrites dans le paragraphe V.1., ce qui coïncide avec les

événements pluvieux entre le 28 juin et le 16 juillet en été, et entre le 25 mars et le 4 avril au printemps.

Durant la totalité du suivi (Figures 47 et 48), les périodes de rejets des eaux du lac vers La Marque sont caractérisées de façon générale par des décrochements temporaires qui sont, selon les paramètres, plus ou moins bien détectables. En ce qui concerne la conductivité, les teneurs en COT, en nitrates, en ammonium et en phosphates, une dilution des eaux de La Marque est observée de façon plus ou moins marquée selon les périodes de suivi. En été, la baisse des valeurs est en moyenne égale à $136 \mu\text{S cm}^{-1}$ pour la conductivité, $3,9 \text{ mg L}^{-1}$ pour le COT, $0,30 \text{ mP L}^{-1}$ pour les PO_4^{3-} , $1,04 \text{ mgN L}^{-1}$ pour NO_3^- et $1,05 \text{ mgN L}^{-1}$ pour NH_4^+ (Tableau 23). Au printemps, ces diminutions sont moins importantes pour la conductivité ($111 \mu\text{S cm}^{-1}$) et NH_4^+ ($0,56 \text{ mgN L}^{-1}$), plus fortes pour le COT ($5,9 \text{ mg L}^{-1}$) et comparables pour les nitrates (1 mgN L^{-1}). Ainsi, vis-à-vis des sels nutritifs et du COT, le lac tend à améliorer légèrement et momentanément l'état du cours d'eau. En ce qui concerne le pH, une augmentation de 0,2 u.pH est uniquement observée au printemps, lorsque les valeurs des eaux de surface du lac sont de 8,7 (8 avril) et que les pompes fonctionnent en continu au moins 24 h. Quant à l'oxygène, on note de très faibles augmentations des teneurs dans La Marque lorsque l'eau du lac s'y déverse. Enfin, le déversement des eaux du lac dans La Marque qui sont très peu turbides, n'impacte pas la turbidité du cours d'eau en LM3. Si remise en suspension des sédiments il y a, ce phénomène est probablement très localisé.

Notons pour finir que les observations faites sur le décrochement de la conductivité, du pH et de l'oxygénation des eaux de surface dans la rivière sont qualitativement en accord avec les enregistrements réalisés par la bouée instrumentée, déployée sur le lac (Figure 47). Ces décrochements étant en général très ponctuels et faibles, nous n'avons pas développé ici de modèle de flux comme précédemment avec la STEU.

Tableau 23. Effet du déversement du lac du Héron sur les concentrations des paramètres généraux et des nutriments, à la station aval du suivi haute-fréquence. Le décrochement de chaque paramètre est une moyenne des augmentations ou diminutions principales au cours des suivis. Abréviations : « + » indique une augmentation des teneurs alors que « - » désigne une diminution. NV : Non Visible.

Moyenne	juin-juillet 2014		mars-avril 2015	
	Concentration	Décrochement	Concentration	Décrochement
COT mg L⁻¹	11	-3,9	8,4	-5,9
σ μS cm⁻¹	782	-136	733	-111
O₂ %sat.	30	+13	73	+10
pH u.pH	7,4	NV	7,7	+0,2
PO₄³⁻ mgP L⁻¹	0,89	-0,30	0,33	NV
NO₃⁻ mgN L⁻¹	3,9	-1,04	4,2	-1
NH₄⁺ mgN L⁻¹	0,85	-1,05	1,4	-0,56

Pour mieux se rendre compte graphiquement de l'effet du rejet du lac sur La Marque, nous avons choisi de zoomer sur 2 périodes de 3 jours en été 2014 et au printemps 2015 (Figure 49, 50). Lorsque les pompes se mettent en marche, l'effet sur les paramètres se fait ressentir au bout d'environ 30 minutes au printemps et de 90 minutes en été. Après l'apparition de la variation, la stabilisation s'effectue au bout d'environ 1 h au printemps contre 30 minutes en été. La différence saisonnière observée est probablement d'ordre hydrodynamique. Par exemple, durant l'été, La Marque est recouverte de potamot pectiné (macrophyte) ce qui contribuerait à ralentir l'écoulement et à favoriser l'homogénéisation du rejet du lac.

Au final, l'ensemble de ces données suggèrent que l'utilisation de ce bassin d'orage (recevant également des eaux usées non traitées) avec un traitement de type lagunage permet d'améliorer la qualité de l'eau de La Marque de façon ponctuelle, en diminuant les apports en sels nutritifs et en augmentant l'oxygénation de la rivière, même si cette amélioration reste assez faible sur l'ensemble de l'année.

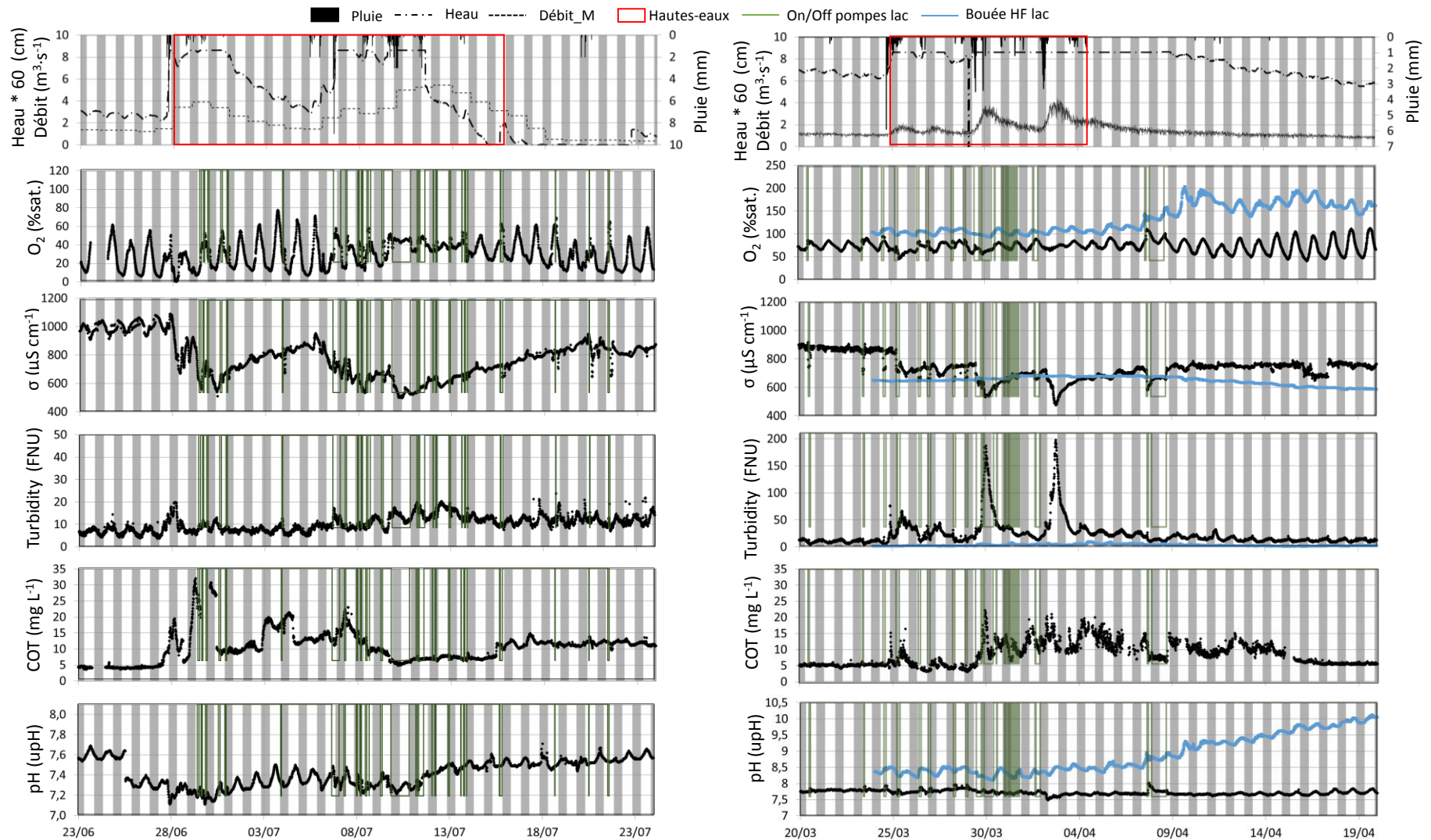


Figure 47. Suivi en haute-fréquence des paramètres généraux à la station d'Hempempont, en aval. Au printemps, les mesures en haute-fréquence de certains paramètres enregistrés par la bouée, positionnée sur le lac du Héron, sont reportées. Le fonctionnement des pompes déversant les eaux du lac du Héron dans La Marque est représenté en vert par des cycles on/off.

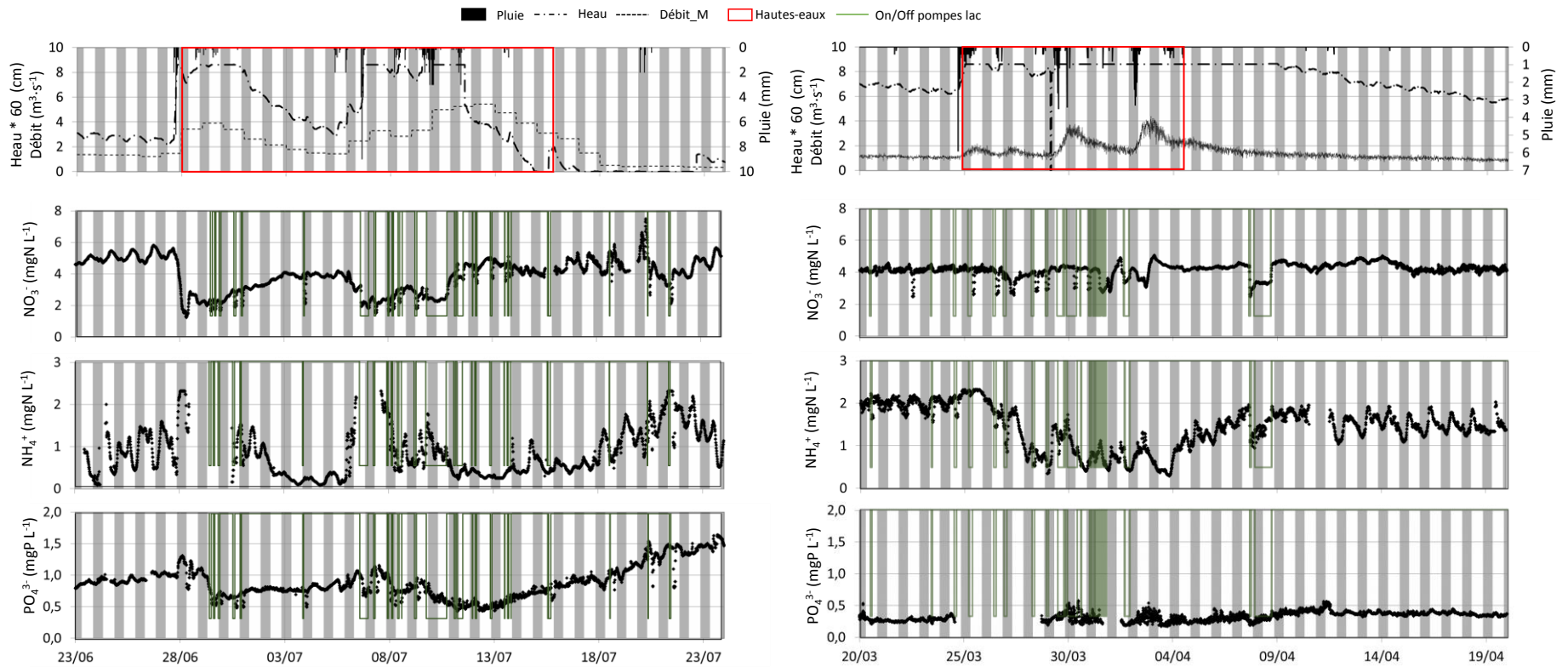


Figure 48. Suivi en haute-fréquence des nutriments à la station d'Hempempont, en aval. Le fonctionnement des pompes déversant les eaux du lac du Héron dans La Marque est représenté en vert par des cycles on/off.

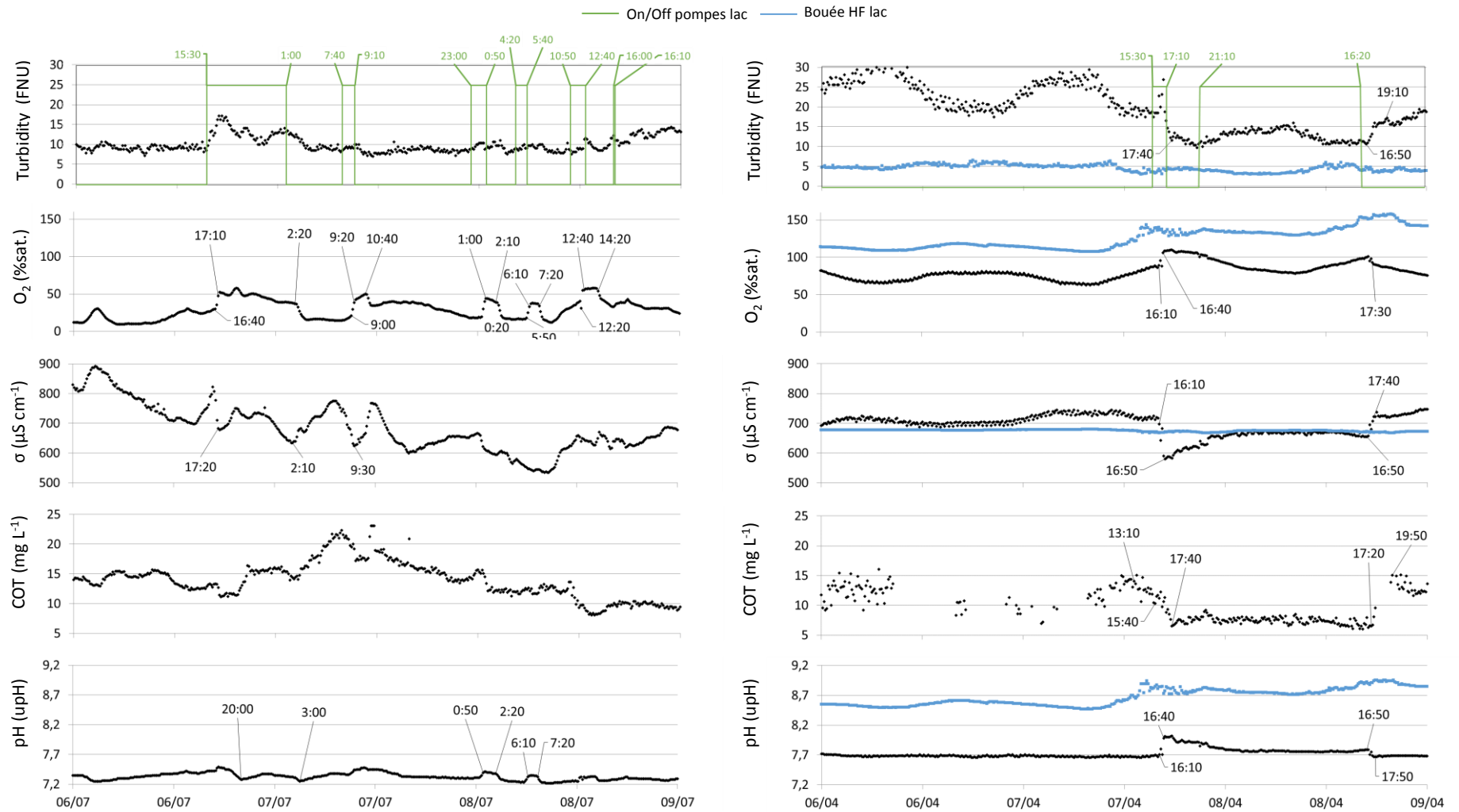


Figure 49. Zoom sur l'impact du déversement du lac du Héron sur les paramètres généraux de la qualité de La Marque en été et au printemps.

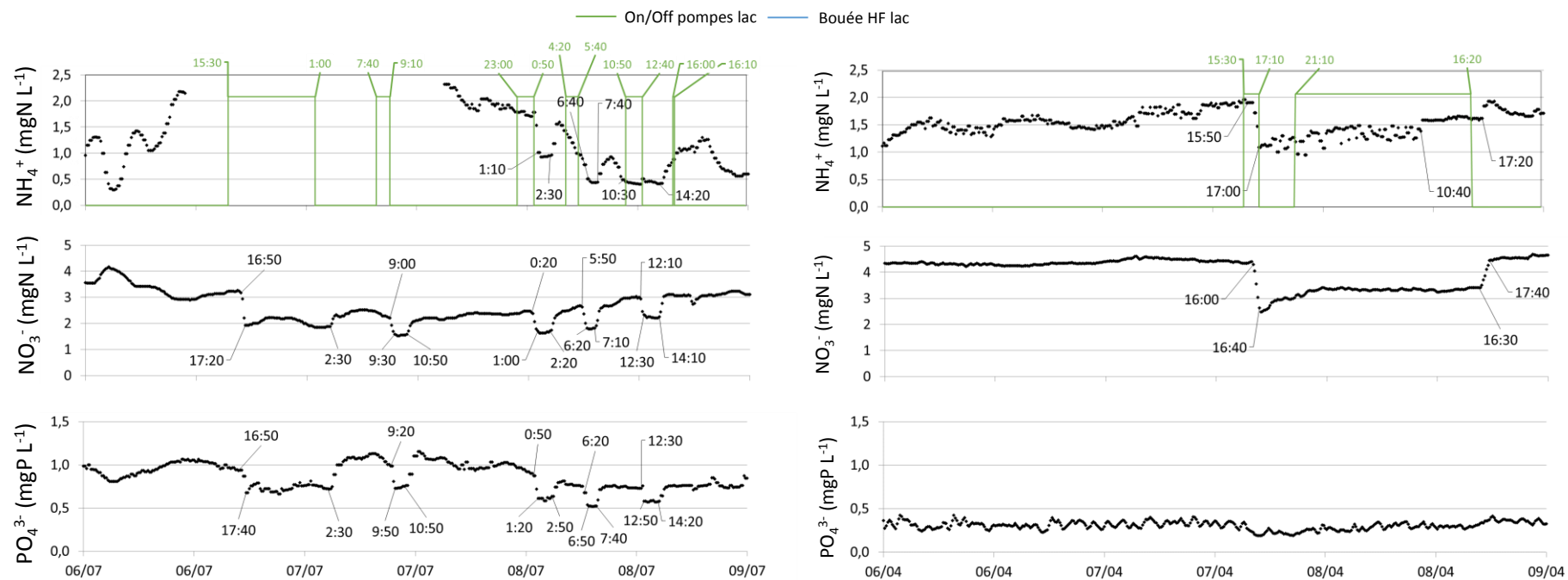


Figure 50. Zoom sur l'impact du déversement du lac du Héron sur les éléments nutritifs de La Marque en été et au printemps.

V.5.b. Comparaison amont-aval dans La Marque Rivière

De façon générale, la différence observée entre les données haute-fréquence des deux stations automatiques de l'Agence de l'Eau ne semble pas être dépendante du régime hydrodynamique du cours d'eau (Figures 51 et 52). Les périodes de hautes-eaux et basses-eaux seront donc traitées de façon globale.

Les Figures 51 et 52 présentent l'évolution des paramètres généraux et des nutriments, enregistrée aux stations amont (LM1) et aval (LM3) lors des suivis haute-fréquence. Les concentrations de certains paramètres (MES , NO_3^- , NH_4^+ , P_{total}) suivis ponctuellement par les gestionnaires de la STEU dans les eaux épurées, sont également indiquées. Les données en amont ont été décrites et interprétées dans le Chapitre 3. Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons uniquement aux différences entre l'amont et l'aval afin de mettre en évidence l'impact potentiel du rejet de la STEU.

En été, les valeurs minimales d'oxygène sont similaires en amont et en aval. En revanche, les valeurs maximales et donc l'amplitude journalière sont plus importantes en aval. Cette différence n'est pas due au rejet de la STEU car comme nous l'avons vu au paragraphe V.3.a.i., son impact est très localisé. Elle peut par contre être expliquée par une plus grande luminosité lors du passage de La Marque dans une zone peu ombragée en aval de la STEU, favorisant alors l'activité photosynthétique du potamogeton pectiné. Au printemps, les variations nycthémérales en amont et en aval sont globalement identiques (à 15% près) car ce macrophyte n'est pas encore abondant.

Les valeurs de conductivité en aval sont inférieures à celles de l'amont quelle que soit la saison et cela est d'autant plus marqué au printemps avec une différence relativement constante, en moyenne égale à 26 %. Cette différence aurait pu être attribuée à l'effet du rejet de la STEU. Cependant, au vu du suivi annuel de 2014, ce rejet présente des valeurs de conductivité plus importantes ($1\,063\ \mu\text{S cm}^{-1}$) que celles mesurées en amont de la rivière ($756\ \mu\text{S cm}^{-1}$). Ainsi, nous pensons que la calibration d'au moins une des sondes de conductivité dans les deux stations automatiques est défaillante. La tendance générale est similaire à celle décrite en amont dans le Chapitre III : des diminutions sont relevées suite aux événements pluvieux en raison de la dilution de la masse d'eau.

Pour la turbidité, le COT et le pH, il ne semble pas y avoir de variations entre l'amont et l'aval car les différences sont inférieures à 20 %. Une partie de la variabilité du COT est liée au fait que les MES sont en partie éliminées par un système de vortex avant la mesure. Aussi, dans le cas où des particules arrivent dans la cellule de mesure, les valeurs de COT ont tendance à augmenter significativement. Ce biais de mesure a d'ailleurs été mis en évidence par une bonne corrélation entre les valeurs de la turbidité et celles du COT dans des études antérieures (Superville, 2014 ; Prygiel, 2013).

Concernant l'ammonium, aucune différence réellement significative n'est observée entre l'amont et l'aval. L'impact de la STEU n'est ici pas évident malgré les prélèvements ponctuels en sortie de l'ouvrage qui prédiraient une augmentation des concentrations en aval. Les teneurs en phosphates n'ont été suivies simultanément qu'au printemps 2015. Le suivi printanier indique des concentrations légèrement plus importantes en aval. Les concentrations en phosphore total dans le rejet de la STEU n'étant pas significativement plus fortes, elles ne peuvent pas expliquer à elles seules l'enrichissement observé en aval. Il est également à noter que les augmentations de phosphates relevées en aval le 30 mars, le 2 et le 11 avril ont lieu en même temps que les pics de turbidité, indiquant alors une source de phosphore particulière, particulièrement réactif. Enfin, pour les nitrates, les teneurs en amont et en aval en période estivale sont semblables (différence moyenne de 11 %). A partir du 16 juillet, malgré que les teneurs relevées en sortie de STEU soient plus importantes, on ne note pas un fort enrichissement en aval. Il est possible que « l'excès » de nitrate apporté par le rejet soit rapidement consommé entre LM1 et LM3. Au printemps, les concentrations relevées en aval sont en moyenne 34 % plus faibles qu'en amont, avec des valeurs de concentrations en nitrates dans le rejet de la STEU qui contribuent à diluer les concentrations dans la rivière.

À une échelle temporelle plus fine, les variations nycthémérales du dioxygène dissous, du pH, de l'ammonium et de la turbidité (au printemps) sont similaires entre l'amont et l'aval. La dynamique du dioxygène et du pH est liée aux processus de photosynthèse et respiration et celle de l'ammonium est attribuée à l'assimilation par la biomasse et au processus d'ammonification (Chapitre III). Le COT, la conductivité et les phosphates ne présentent pas d'alternances particulières entre le jour et la nuit. Pour ce qui est des nitrates, il n'y a pas de tendances uniques que ce soit saisonnièrement ou spatialement (entre l'amont et l'aval). Rappelons que dans le Chapitre III portant sur le suivi en amont, nous avons identifié lors du suivi printanier en période

de basses-eaux, des diminutions au cours de la journée (l'après-midi) attribuées à une consommation des nitrates par la biomasse ; et des augmentations des teneurs au cours de la nuit liée à une régénération par le processus de minéralisation. A la même période, aucune dynamique particulière n'est observée en aval. Il est à noter que les relevés ponctuels en sortie de STEU tendent à diluer les concentrations de nitrates en aval au printemps, masquant potentiellement les variations journalières. Au contraire lors du suivi estival (fin juin et fin juillet, en période de basses-eaux), des cycles sont observables en aval. Les teneurs relevées en sortie de STEU sont plus importantes et donc plus proches de celles de l'amont. En conséquence, l'impact de l'ouvrage en aval est moindre, ce qui conduit à l'observation d'une dynamique journalière. La Figure 52 montre des augmentations de nitrate au cours de la journée comme si la ré-oxygénation importante de La Marque favorisait l'oxydation des formes réduites de l'azote.

Ainsi, ces données montrent la complexité du système étudié et mettent en évidence son comportement hétérogène d'un point de vue spatial et temporel. Pour aller plus loin sur le sujet, nous pensons que sur des paramètres simples (la conductivité par exemple), il serait intéressant de déployer davantage de sondes sur une zone restreinte comme celle étudiée actuellement, afin de mieux appréhender les variabilités spatio-temporelles et au final de statuer sur la pertinence de ce genre de suivi haute fréquence sur de tels paramètres.

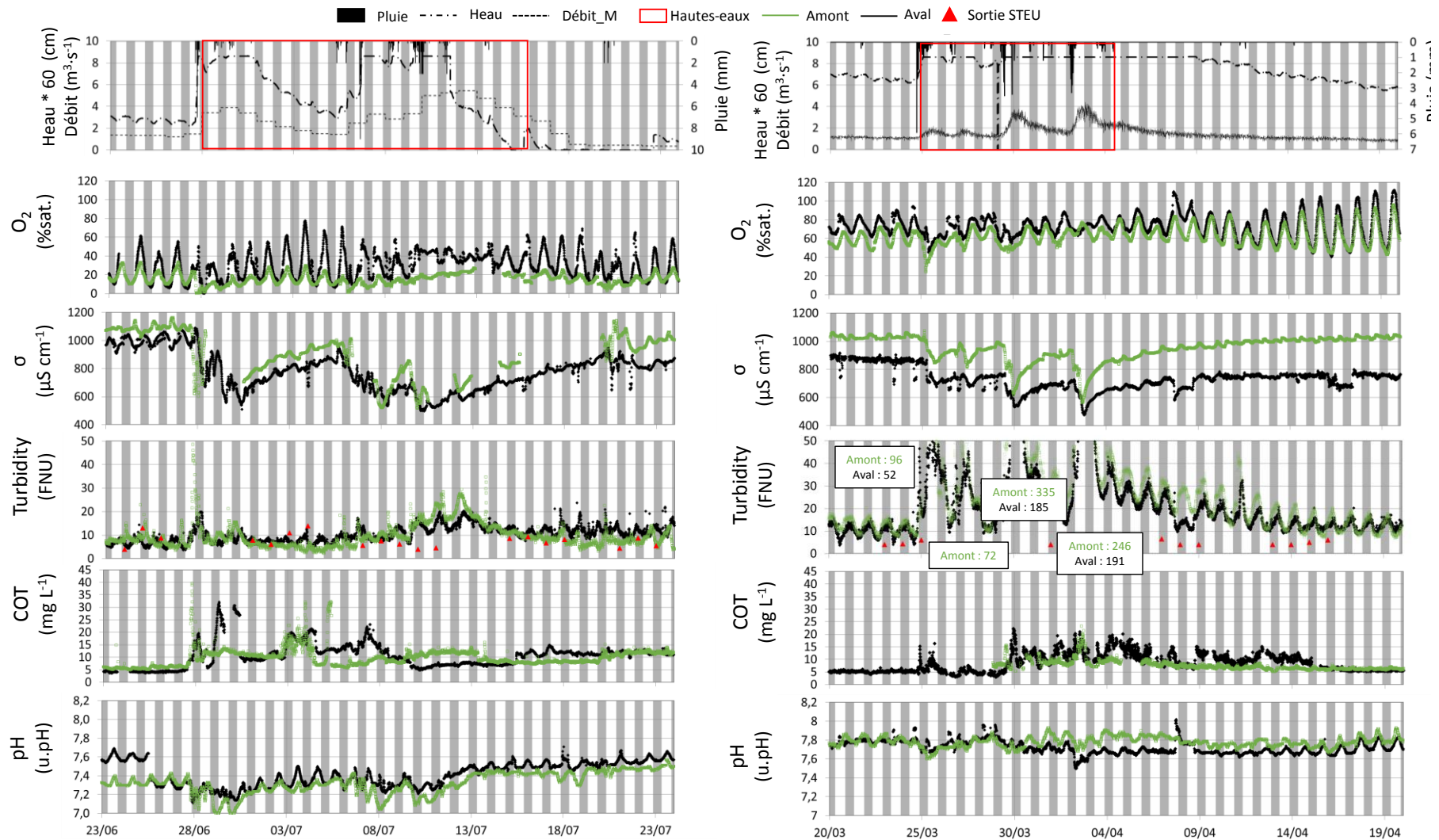


Figure 51. Suivi des paramètres généraux en haute-fréquence de mesure sur La Marque, à la station amont (vert) et aval (noir). Les périodes de hautes-eaux sont identifiées par les cadres rouges et les mesures ponctuelles dans les eaux épurées de la STEU sont représentées par les triangles rouges.

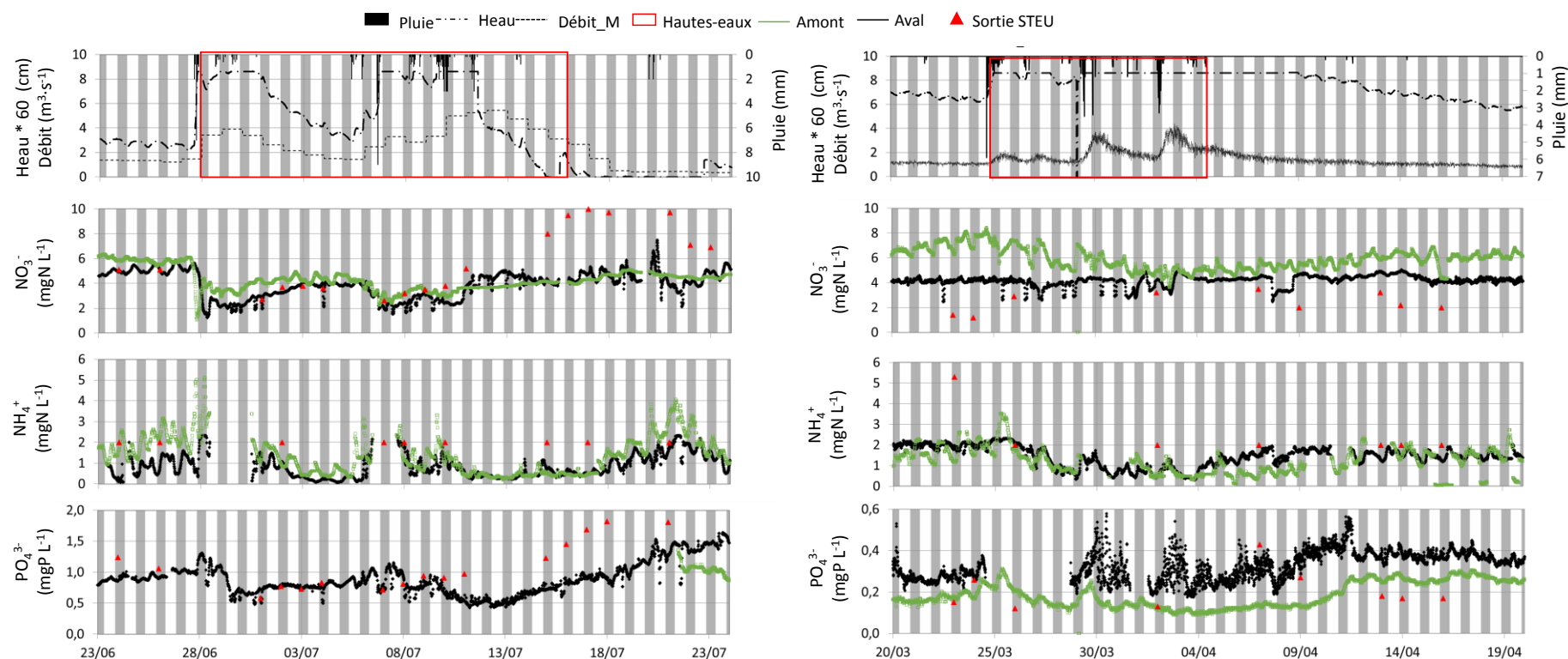


Figure 52. Suivi des éléments nutritifs en haute-fréquence de mesure sur La Marque, à la station amont (vert) et aval (noir). Les périodes de hautes-eaux sont identifiées par les cadres rouges et les mesures ponctuelles dans les eaux épurées de la STEU sont représentées par les triangles rouges.

V. 6. Conclusions

Ce chapitre a rappelé que La Marque était fortement impactée par des pressions urbaines, et ceci était déjà observable dans la partie amont de la zone d'étude. Il serait d'ailleurs intéressant de mettre en évidence les pressions dans la partie amont afin de diminuer les concentrations en COD, NH_4^+ , PO_4^{3-} et Cu et d'améliorer l'oxygénation des eaux. Ces actions permettraient de reconquérir en grande partie l'état écologique de La Marque. Ce chapitre a également montré la complexité d'estimer l'impact de rejets sur un milieu naturel récepteur. En effet, la dynamique d'une rivière soumise à de nombreuses pressions même en milieu péri-urbain est complexe à établir. La contribution et l'impact des ouvrages sont variables dans le temps car ils dépendent des conditions hydrodynamiques du cours d'eau récepteur et des conditions météorologiques qui vont jouer sur les charges entrantes.

Globalement, nous avons montré par le suivi basse-fréquence que le rejet de la STEU de Villeneuve d'Ascq avait un impact sur la qualité de La Marque lors des périodes de basses-eaux en enrichissant les teneurs des paramètres suivants : NH_4^+ , PO_4^{3-} , Zn et CBZ. Pour l'azote et le phosphore, le suivi haute-fréquence nuance les observations précédentes car l'effet du rejet de la STEU est moins marqué. Se pose donc la question de la fréquence d'échantillonnage pour arriver à un maximum de justesse quant à la compréhension des mécanismes de pression/impact. Néanmoins, pour améliorer l'état écologique du cours d'eau, des mesures seraient à prendre au niveau du traitement des eaux usées afin de diminuer les concentrations de l'azote et du phosphore dissous (en particulier lors de dysfonctionnements), ainsi que des micropolluants (cas du Zn et de CBZ dans cette étude).

Par ailleurs, grâce à l'outil de suivi haute-fréquence, nous avons mis en évidence l'impact du lac du Héron sur La Marque. Il est ponctuel et la durée de son effet est équivalente au temps de fonctionnement des pompes de la station de relevage. Globalement, l'apport de ce bassin de rétention d'eaux pluviales tend à améliorer par intermittence la qualité des eaux de La Marque, en diminuant les concentrations en azote et en phosphore et en augmentant l'oxygénation.

Conclusion générale et perspectives

La Marque Rivière fait partie des 66 cours d'eau du bassin Artois-Picardie et plus largement des 80 masses d'eaux suivies par l'AEAP. La partie amont de cette rivière est bordée de sols agricoles et dans une moindre mesure d'îlots urbains, ces derniers devenant de plus en plus présents en aval pour finir en un tissu urbain très dense. Notre zone d'étude se situe à la limite de ces zones péri-urbaine et urbaine, sur un tronçon où la rivière reçoit les eaux provenant de deux ouvrages majeurs de traitement de l'eau : la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq et le lac du Héron, bassin de rétention d'eaux pluviales.

Cette rivière doit atteindre un bon état en 2027, vis-à-vis de son état chimique et écologique, selon les critères définis par la DCE. En effet, cette masse d'eau (FRAR34) est classée en mauvais état écologique sur la période 2012-2014 et le déclassement est dû à l'IBD, aux nutriments, à l'oxygène et aux polluants spécifiques, principalement des pesticides. L'état chimique est également défini comme mauvais et les paramètres déclassant ont été dans le passé, le diuron et les nonylphénols et sont depuis 2011 les HAPs et l'isoproturon.

Cette classification ne permet cependant pas de comprendre le fonctionnement de la rivière, l'origine et le devenir des contaminants. Ainsi, le but de cette thèse a été d'apporter des éléments de réponse sur la dynamique des polluants dans la rivière et le lac du Héron, ainsi que d'estimer l'impact des rejets de la STEU et du lac sur le milieu naturel récepteur. Pour ce faire, la stratégie d'échantillonnage adoptée est basée sur deux fréquences de suivi en plusieurs points situés dans la rivière et le lac : l'une qualifiée de classique « basse-fréquence » à partir d'échantillons ponctuels prélevés mensuellement permettant d'avoir une vue globale sur l'évolution des paramètres (O_2 , pH, conductivité, MES, turbidité, COD, NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} , Cu, Pb, Zn, CAF et CBZ) ; la seconde « haute-fréquence » à l'aide d'outils automatisés mesurant les paramètres physico-chimiques, les nutriments et des pigments photosynthétiques (Chl *a*, PC, PE) avec un pas de temps de 10 minutes lors de deux saisons, en été 2014 et au printemps 2015.

L'étude des données de la partie amont de notre zone d'étude a mis en évidence que La Marque était déjà fortement impactée et dégradée, avant les rejets des deux principaux ouvrages de

traitement de l'eau situés à Villeneuve d'Ascq. En effet, dans les eaux de surface, un défaut d'oxygénation très marqué et de fortes teneurs en N, P et micropolluants organiques sont relevées, tandis que les concentrations en métaux (hormis pour Cu) sont inférieures aux normes réglementaires. La Marque est donc soumise à des apports urbains de types eaux usées traitées mais également non traitées. Nos estimations du nombre d'EH correspondant, basées sur des hypothèses concernant la charge de CBZ et de CAF dans les eaux usées brutes, doivent être affinées par des études complémentaires. Cet apport est attribué à des sources diffuses dues à de mauvais raccordements des réseaux d'assainissement, à la porosité des réseaux et/ou à des assainissements non collectifs peu efficaces. Par ailleurs, les traceurs utilisés dans cette étude n'ont pas permis de mettre en évidence précisément des sources agricoles. Certaines augmentations ponctuelles des nitrates peuvent être reliées au lessivage de sols agricoles, mais une étude avec d'autres traceurs comme certains pesticides serait plus pertinente. Les suivis en haute-fréquence sur la rivière ont mis en évidence que lors des évènements pluvieux, en particulier après des périodes de temps secs, des charges importantes de NH_4^+ et de MO sont amenées à La Marque et peuvent conduire à des anoxies ponctuelles. Par ailleurs les augmentations en journée de la hauteur d'eau de 6 à 21 % suggèrent des apports d'origine anthropique, et probablement urbaine.

Le lac du Héron présente de fortes teneurs en N et P, définissant un système hypereutrophe. Ces conditions favorisent le développement du phytoplancton qui présente un cycle classique, avec des efflorescences de cyanobactéries et de cryptophytes. Le phytoplancton entre en compétition avec le développement anarchique de macrophytes, qui conduit à de grandes variations au niveau de l'oxygénation (périodes d'anoxie complète alternant avec des sursaturations de plus de 150%) et du pH (valeurs pouvant dépasser 11). Ces aspects ont été clairement mis en évidence grâce à l'implantation d'une bouée instrumentée sur le lac réalisant pendant plusieurs mois des mesures en haute-fréquence. Par ailleurs, l'analyse des données du lac du Héron a montré que ce bassin de rétention d'eaux pluviales recevait également des eaux usées au regard des concentrations en caféine, carbamazépine et en bactéries fécales retrouvées, en particulier à l'entrée du lac. De plus les sédiments localisés dans le chenal d'alimentation sont fortement enrichis en métaux (Cu, Pb, Zn), en HAP et en PCB. Leur présence indique des sources liées au ruissellement sur des surfaces urbaines (toitures, autoroutes...), des sources pyrolytiques (HAP) et des sources indéterminées (cas des PCB retrouvés dans les sédiments de surface). Néanmoins, l'enrichissement en

contaminants des eaux et des sédiments de surface est principalement localisé dans la partie amont du lac. L'épuration de type lagunage est efficace pour la majorité des paramètres analysés sur la période étudiée et permet un rejet dans La Marque ne dégradant pas son état, et ce même dans le cas où il serait bon en amont.

Le travail s'est ensuite focalisé sur l'évaluation des impacts potentiels des rejets de la STEU et du lac du Héron sur La Marque Rivière, toujours par l'intermédiaire des suivis en basse et haute fréquences. Dans un premier temps, la contribution du lac a été estimée négligeable à l'échelle mensuelle et annuelle. Par contre, grâce aux données haute-fréquence, l'effet du rejet est positif sur La Marque car il participe ponctuellement à améliorer l'état du cours d'eau par l'augmentation des teneurs en oxygène et par la dilution du contenu en nutriments.

La contribution de la STEU est plus contrastée et dépend des conditions hydrodynamiques et météorologiques car son impact est généralement plus important lors des périodes de basses-eaux. Le rejet de la STEU enrichit significativement La Marque en Zn et CBZ et dans une moindre mesure en NH_4^+ et PO_4^{3-} . La contribution vis-à-vis des nutriments est ponctuellement forte lors de dysfonctionnements de la STEU, en particulier lors de fortes pluies quand les volumes à traiter sont plus importants. Les teneurs en Zn relevées en aval de l'ouvrage participent à la dégradation de l'état écologique avec le dépassement de la NQE-MA. Pour la CBZ (non prise en compte dans les substances DCE à suivre), les concentrations relevées en sortie de STEU sont dans la gamme haute de ce qui est retrouvé dans la littérature.

L'ensemble de ces éléments de réponse permet d'envisager les suites à donner à ce travail de recherche et donne également des pistes pour que les décideurs puissent agir concrètement afin d'améliorer la qualité des eaux de La Marque et du lac du Héron.

Au niveau de la recherche tout d'abord, l'utilisation des outils de mesure haute-fréquence a montré toute sa pertinence dans la compréhension du fonctionnement de La Marque et du lac. Cependant, plusieurs perspectives de recherche méritent d'être soulignées. D'un point de vue technique, des protocoles stricts de calibration et d'intercalibration doivent être édités à partir de critères scientifiques comme ce qui est actuellement mis en œuvre par l'Agence de l'Eau. Par exemple, nous avons eu quelques doutes quant à l'origine des différences observées de 20-25 % entre l'amont et l'aval pour les données concernant la conductivité. Autre point important dans

les stations automatiques, les appareillages ne sont pas toujours identiques pour un même paramètre, d'une station à l'autre et la question se pose parfois quant à la comparaison des résultats. Il serait également utile au vu de nos résultats que les deux stations puissent mesurer la hauteur d'eau et les débits afin de permettre des interprétations plus poussées, et de mettre clairement en évidence l'existence de rejets à des heures particulières. Enfin, et cela touche probablement des développements analytiques novateurs, la mesure haute fréquence en routine de contaminants organiques et métalliques est encore un réel défi. Si des outils existent pour les ETM (notamment la voltammétrie) bien que généralement sous forme de prototypes, l'analyse en ligne des contaminants organiques n'est pas documentée dans la littérature. Une alternative serait la mise en place de préleveur / filtreur pour réaliser des suivis à l'échelle de l'heure. Un prototype pour le suivi des ETM est actuellement développé à l'IUT de Lille. Les échantillonneurs passifs (de type POCIS par exemple) pour la mesure des polluants organiques est une autre voie de recherche. Si cette technique permet de prendre en compte la variabilité des teneurs dans la rivière, elle ne permettra cependant pas d'établir une dynamique journalière de ces contaminants.

La compréhension de certains processus biogéochimiques dans La Marque Rivière a été limitée car les suivis auraient dû être pluriannuels à l'échelle mensuelle et probablement sur une année en haute fréquence car certains phénomènes, notamment ceux saisonniers, n'ont pas pu vraiment être mis en évidence malgré des hypothèses cohérentes par rapport à d'autres études bibliographiques. D'autres phénomènes ponctuels se sont également produits mais des suivis plus longs auraient permis de confirmer certaines explications. Enfin, le traitement de cette base de données nécessiterait de développer une méthodologie mathématique et statistique pour obtenir un maximum d'interprétations fiables sur les différentes variations de concentrations observées.

Comme présenté dans les chapitres III à V, ces suivis ont mobilisé beaucoup de personnels, d'instruments de mesure et de traitements de données. Cependant, au vu des multiples pressions, il serait nécessaire d'aller encore plus loin en considérant des traceurs chimiques complémentaires (comme les pesticides) et en instrumentant des rejets directs comme des déversoirs d'orage pour tenter au final de déconvoluer le signal observé et remonter de façon la plus précise possible aux différentes pressions. Un point particulier à ce sujet concerne les échanges entre la nappe affleurante et la rivière. A l'avenir, il faudrait développer cet aspect et se rapprocher d'équipes spécialisées pour l'utilisation de traceurs isotopiques. Outre le volet

recherche qui représente un défi scientifique, la compréhension de ces échanges est primordiale, notamment pour les décideurs. Par exemple, s'il s'avérait que la nappe était polluée et qu'elle alimentait le cours d'eau, les mesures de remédiation qui seraient prises sur des ouvrages ou des réseaux pourraient s'avérer peu efficaces, au moins à court et moyen termes.

Enfin, pour en finir avec les perspectives au niveau de la recherche, cette étude a révélé l'enrichissement significatif en Zn et CBZ dans La Marque suite au rejet de la STEU. Des recherches sur l'amélioration des traitements en STEU, en particulier sur ceux des micropolluants, doivent être intensifiées. Le projet ARMISTIQ qui fait suite au projet AMPERES a par exemple permis de proposer des voies d'optimisation des traitements biologiques existants. Des traitements tertiaires ont également été étudiés telle que l'ozonation, l'adsorption sur du charbon actif et des procédés d'oxydation avancée. Ces techniques devraient être appliquées à l'avenir, dans le but d'améliorer les états écologique et chimique d'un cours d'eau, surtout quand le débit du rejet de STEU n'est pas négligeable par rapport à celui de la rivière.

D'un point de vue plus opérationnel, en particulier à l'attention des décideurs et des gestionnaires, les conclusions de cette thèse ont également permis de proposer des pistes de remédiations et/ou d'amélioration de la qualité de l'eau des systèmes étudiés.

Au niveau du lac du Héron, le curage du chenal d'alimentation fortement contaminé par les métaux, les HAP et les PCB serait une action curative et préventive pour éviter la dissémination de la contamination à l'ensemble du lac (voire à la rivière). En parallèle, il serait également nécessaire de supprimer autant que possible les apports d'eaux usées non traitées pour limiter l'eutrophisation du système et s'intéresser plus précisément aux apports des lacs en amont. De plus, lors de forts événements pluvieux où le temps de séjour des eaux est réduit dans le lac, le déversement peut avoir ponctuellement un impact négatif sur La Marque. Dans le but d'améliorer la capacité épuratoire de ce bassin de rétention d'eaux pluviales, des actions douces de remédiation comme l'instauration d'un marnage plus important favorisant le développement de plantes hélophytes (roseaux, carex...), la dérivation partielle du chenal ou la présence de radeaux flottants pourraient être envisagées.

Concernant la Marque, il apparaît nécessaire de réaliser des études diagnostic sur les réseaux d'assainissement, les déversoirs d'orage et les rejets directs d'eaux usées dans le but de

programmer des travaux pour la reconquête partielle de l'état de la Marque. Des efforts importants sont notamment à faire pour supprimer l'apport d'eaux usées non traitées ou mal traitées. Des actions seraient également à entreprendre sur les bords de La Marque pour limiter l'érosion lors des temps de pluie. Enfin, d'un point de vue réglementaire, il semblerait utile de revoir la façon de procéder pour le classement DCE des cours d'eau qui se basent actuellement sur 6-12 mesures dans l'année pour les substances chimiques. L'intégration de quelques suivis en haute-fréquence à des périodes spécifiques (basses-eaux, hautes-eaux, forts orages) serait une plus-value à cette classification, en particulier dans un contexte de changement climatique qui risque de modifier à moyen terme l'état des masses d'eau.

Références bibliographiques

- Aminot, A. et Kérouel, R. (2004) « Hydrologie des écosystèmes marins: paramètres et analyses ». *Editions Quae*.
- Agence de l'eau Artois-Picarde (2012) « Données de surveillance du milieu aquatique, Région Nord-Pas de Calais », <http://www.eau-artois-picardie.fr> (accès Janvier 2016).
- Agence de l'eau Artois-Picardie (2009) « Les “micropolluants” dans les eaux superficielles du bassin Artois-Picardie ». Annuaire et bilan des états chimique et écologique sur la base des données 2007.
- Agence de l'eau Artois-Picarde (2010) « Suivi de la qualité des eaux superficielles dans le bassin Artois-Picardie ».
- Agence de l'eau Artois-Picarde (1999) « Atlas des zones inondables, Région Nord-Pas de Calais , Vallée de La Marque ».
- Aires, N., Chebbo, G., Tabuchi, J.-P., Battaglia, P., (2003) « Dépollution des polluants urbains de temps de pluie en bassin de stockage-décantation ». *Techniques Sciences et Méthodes*, 12, 70-86.
- Álvarez-Cabria, M., Barquín, J., Peñas, F. J. (2016) “Modelling the spatial and seasonal variability of water quality for entire river networks: Relationships with natural and anthropogenic factors”. *Science of the Total Environment*, 545, 152-162.
- Ambrósio, A. F., Soares-da-Silva, P., Carvalho, C. M., Carvalho, A. P. (2002) “Mechanisms of action of carbamazepine and its derivatives, oxcarbazepine, BIA 2-093, and BIA 2-024”. *Neurochemical research*, 27(1-2), 121-130.
- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. (2003) “Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment”. *Chemosphere*, 50, 1319–1330.
- Andreozzi R., Marotta R., Pinto G., Pollio A. (2002) “Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity”. *Water Research*, 36(11), 2869-77.
- Antea Group, Clair'Environnement, (2013) « Etude stratégique d'aménagement des cours d'eau non domaniaux d'intérêt communautaire sur le territoire de Lille Métropole, Bassin de La Marque ».

- Aquascop, (1997) « SEQ milieu physique. 1. typologie physique simplifiée des cours d'eau français », Agences de l'Eau.
- Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement.
- Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.
- Arrêté du 21 juillet 2015 relatif aux systèmes d'assainissement collectif et aux installations d'assainissement non collectif, à l'exception des installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO5.
- Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement.
- Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5.
- Athayde, D. N., Shelley, P. E., Driscoll, E. D., Gaboury, D., Boyd, G. B. (1983) "Results of the Nationwide Urban Runoff Program: Final Report". *Washington, DC: US Environmental Protection Agency, Water Planning Division*.
- Atkinson, C. A., Jolley, D. F., Simpson, S. L. (2007) "Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments". *Chemosphere*, 69(9), 1428-1437.
- Audry, S. (2003) « Bilan géochimique du transport des éléments traces métalliques dans le système fluvial anthropisé Lot-Garonne-Gironde ». Thèse de doctorat, Bordeaux 1.
- Baize, D. (1997) « Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation ». *INRA Éditions, Paris*, 1-410.
- Baken, S., Verbeeck, M., Verheyen, D., Diels, J., Smolders, E. (2015) "Phosphorus losses from agricultural land to natural waters are reduced by immobilization in iron-rich sediments of drainage ditches". *Water Research*, 71, 160-170.
- Ballabio, D. (2015) "A MATLAB toolbox for Principal Component Analysis and unsupervised exploration of data structure". *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 149, 1-9.

- Banque HYDRO, Ministère de l'écologie du développement durable et de l'énergie, <http://www.hydro.eaufrance.fr/selection.php>, (accès décembre 2015).
- Barillier, A., Garnier, J., Coste, M. (1993) "Experimental reservoir water release: Impact on the water quality on a river 60 km downstream (upper Seine river, France)". *Water Research*, 27(4), 635-643.
- Barron, J., Ashton, C., Geary, L. (2006) "The effects of temperature on pH measurements". *57th annual meeting of the international society of electrochemistry, Edinburgh*.
- Belles, A., Alary, C., Mamindy-Pajany, Y. (2016a) "Thickness and material selection of polymeric passive samplers for polycyclic aromatic hydrocarbons in water: Which more strongly affects sampler properties?". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 35(7), 1708-17.
- Belles, A., Mamindy-Pajany, Y., Alary, C. (2016b) "Simulation of aromatic polycyclic hydrocarbons remobilization from a river sediment using laboratory experiments supported by passive sampling techniques". *Environmental Science and Pollution Research*, 23(3), 2426-36.
- Bengeni, D., Lim, P., Belaud, A. (1992) « Qualité des eaux de trois bras morts de la Garonne (variabilité spatio-temporelle) ». *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 5, 2, 131-56.
- Benotti, M. J., Brownawell, B. J. (2009) "Microbial degradation of pharmaceuticals in estuarine and coastal seawater". *Environmental Pollution*, 157(3), 994-1002.
- Bieroza, M. Z., Heathwaite, A. L., Mullinger, N. J., Keenan, P. O. (2014) "Understanding nutrient biogeochemistry in agricultural catchments: the challenge of appropriate monitoring frequencies". *Environmental Science: Processes and Impacts*, 16(7), 1676-1691.
- Blanc, G., Lapaquellerie, Y., Maillet, N., Anschutz, P. (1999) "A cadmium budget for the Lot-Garonne fluvial system (France)". *Man and River Systems*, 331-341.
- Boëne, W., Desmet, N., Van Looy, S., Seuntjens, P. (2014) "Use of online water quality monitoring for assessing the effects of WWTP overflows in rivers". *Environmental Science: Processes and Impacts*, 16(6), 1510-1518.
- Bonin P, Omnes P, Chalamet A. (1998) "Simultaneous occurrence of denitrification and nitrate ammonification in sediment of the French Mediterranean coast". *Hydrobiologia*, 389, 169-182.
- Bowes, M. J., Jarvie, H. P., Halliday, S. J., Skeffington, R. A., Wade, A. J., Loewenthal, M., Gozzard, E., Palmer-Felgate, E. J. (2015) "Characterising phosphorus and nitrate inputs to a rural river using high-frequency concentration–flow relationships". *Science of the Total Environment*, 511, 608-620.

- Bowes, M. J., Palmer-Felgate, E. J., Jarvie, H. P., Loewenthal, M., Wickham, H. D., Harman, S. A., Carr, E. (2012) “High-frequency phosphorus monitoring of the River Kennet, UK: are ecological problems due to intermittent sewage treatment works failures?”. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(12), 3137-3145.
- Bowes, M. J., Smith, J. T., Neal, C. (2009) “The value of high-resolution nutrient monitoring: a case study of the River Frome, Dorset, UK”. *Journal of Hydrology*, 378(1), 82-96.
- Bradley, P. M., Barber, L. B., Kolpin, D. W., McMahon, P. B., Chapelle, F. H. (2007) “Biotransformation of caffeine, cotinine, and nicotine in stream sediments: Implications for use as wastewater indicators”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(6), 1116-1121.
- BRGM (2001). « Bassin Artois-Picardie. Nappe de la craie. Carte piézométrique hautes eaux ». 51149.
- Brenner, M., Whitmore, T. J., Lasi, M. A., Cable, J. E., Cable, P. H. (1999) « A multi-proxy trophic state reconstruction for shallow Orange Lake, Florida, USA: possible influence of macrophytes on limnetic nutrient concentrations”. *Journal of Paleolimnology*, 21(2), 215-233.
- Bressy, A. (2011) « Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines. Effet de différents modes de gestion des eaux pluviales ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est.
- Brick, C. M., Moore, J. N. (1996) « Diel variations in the upper Clark Fork River, Montana”. *Environmental Science and Technology*, 30, 1953–1960.
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müllet, M. D., Buser; H. R. (2006) “Combined sewer overflows to surface waters detected by the anthropogenic marker caffeine”. *Environmental Science and Technology*, 40, 4096–4102.
- Buerge, I. J., Poiger, T., Müllet, M. D., Buser; H. R. (2003) “Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters”. *Environmental Science and Technology*, 37(4), 691-700.
- Buffle, J. and Van Leeuwen, H. P. (1992) “Environmental particles”. *Lewis publishers*.
- Burns, D. A. (1998) “Retention of NO_3^- in an upland stream environment: a mass balance approach”. *Biogeochemistry*, 40, 73–97.
- Carr, G. M. and Neary, J. P. (2008) “Water quality for ecosystem and human health”, *UNEP/Earthprint*.
- Cassidy, R. and Jordan, P. (2011) “Limitations of instantaneous water quality sampling in surface-water catchments: comparison with near-continuous phosphorus time-series data”. *Journal of Hydrology*, 405(1), 182-193.

- Causse, J., Baurès, E., Mery, Y., Jung, A. V., Thomas, O. (2015) “Variability of N export in water: a review”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(20), 2245-2281.
- Cébron, A. (2004) « Nitrification, bactéries nitrifiantes et émissions de N₂O : la seine en aval de Paris ». Thèse de doctorat, Université Paris 6.
- Chambers, L. G., Chin Y.-P., Filippelli G. M., Gardner, C. B., Herndon, E. M., Long, D. T., Berry Lyons, W., Macpherson, et al. (2016) “Developing the scientific framework for urban geochemistry”. *Applied Geochemistry*, 67(4), 1-20.
- Chapman, D. V. (1996) “Water quality assessments: a guide to the use of biota, sediments, and water in environmental monitoring”. (Ed.).
- Choe, J. S., Bang, K. W., Lee, J. H. (2002) “Characterization of surface runoff in urban areas”. *Water Science and Technology*, 45(9), 249-254.
- Chokmani, K. and Gallichand, J. (1997) “Use of indexes for evaluating potential of nonpoint source pollution in two agriculture watersheds”. *Canadian Agricultural Engineering*, 39(2), 113-122.
- Cicerone, D. S., Stewart, A. J., Roh, Y. (1999) “Diel cycles in calcite production and dissolution in a eutrophic basin”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(10), 2169-2177.
- Cohen, M. J., Kurz, M. J., Heffernan, J. B., Martin, J. B., Douglass, R. L., Foster, C. R., Thomas, R. G. (2013) “Diel phosphorus variation and the stoichiometry of ecosystem metabolism in a large spring-fed river”. *Ecological Monographs*, 83(2), 155-176.
- Convention de Barcelone modifié le 10 juin 1995 portant sur la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. Convention entre les états côtiers de la région méditerranéenne.
- Convention OSPAR du 22 septembre 1992 traitant de la protection du milieu marin de l’Atlantique du Nord-Est. Convention européenne.
- Daneshvar, A., Aboulfadl, K., Viglino, L., Broséus, R., Sauvé, S., Madoux-Humery, A. S., et al. (2012) “Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region”. *Chemosphere*, 88(1), 131-139.
- Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., Weyhenmeyer, G. A. (2010) “Winter accumulation of acidic pharmaceuticals in a Swedish river”. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(4), 908-916.
- Daughton, C.G. and Ternes, T.A. (1999) “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?”. *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.

- Davis, A. P., Shokouhian, M., Ni, S. (2001) "Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources". *Chemosphere* 44, 5(8), 997-1009.
- Dawson, T. P., Berry, P. M., Kampa, E. (2001) "UK Climate Impacts Programme". Technical report Oxford.
- De Deckere, E., De Cooman, W., Leloup, V., Meire, P., Schmitt, C., Peter, C. (2011) "Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems". *Journal of soils and sediments*, 11(3), 504-517.
- Delattre, C., Mériaux E., Leriche M. (1967) « Carte géologique détaillée de la France, Le Cateau ». *BRGM*.
- De Luca, G., Furesi, A., Micera, G., Panzanelli, A., Piu, P. C., Pilo, M. I., et al. (2005) "Nature, distribution and origin of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments of Olbia harbor (Northern Sardinia, Italy)". *Marine Pollution Bulletin*, 50(11), 1223-1232.
- Deschodt, L., Salvador, P. G. (2009) « L'évolution de la vallée de la Marque dans le secteur de Bouvines (Nord, 59) depuis la fin du Pléniglaciaire weichsélien ». *Revue du Nord*, 19-27.
- De Sousa D. N. R., Mozeto, A. A., Carneiro, R. L., Fadini, P. S. (2014) "Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater". *Science of The Total Environment*, 484, 19-26.
- Diéguez-Villar, A., Taboada-Castro, M. M., Taboada-Castro, M. T. (2002) "Ionic concentrations in surface waters of an agricultural catchment during storm events". *Communications in soil science and plant analysis*, 33(15-18), 2673-2691.
- Directive n°2013/39/UE du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau.
- Directive n°2008/105/CE du 16 décembre 2008 établissant les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 85/513/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE.
- Directive n°2008/56/CE du parlement européen et du Conseil du 17 juin 2008 établissant un cadre d'action communautaire dans le domaine de la politique pour le milieu marin (directive-cadre «stratégie pour le milieu marin».
- Directive n°2008/32/CE du 11 mars 2008 modifiant la directive 2000/60/CE établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, en ce qui concerne les compétences d'exécution conférées à la Commission.
- Directive n° 2007/60/CE du 23 octobre 2007 du Parlement Européen et du Conseil relative à l'évaluation et à la gestion des risques d'inondation.

- Directive n° 2000/60/CE du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- Directive 76/160/CEE du Conseil, du 8 décembre 1975, concernant la qualité des eaux de baignade.
- Di Toro, D. M., Mahony, J. D., Hansen, D. J., Scott, K. J., Hicks, M. B., Mayr, S. M., Redmond, M. S. (1990) "Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9(12), 1487-1502.
- Dodds, W. K. (2002) "Freshwater ecology: concepts and environmental applications". *Academic press*.
- Dodds, W. K., Jones, J. R., Welch, E. B. (1998) "Suggested classification of stream trophic state: distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen, and phosphorus". *Water Research*, 32(5), 1455-1462.
- Dorioz, J. M. et Aurousseau, P. (2007) « Le phosphore dans l'environnement Synthèse des deux journées ». *Océanis*, 33(1-2), 321-331.
- DREAL Nord-Pas de Calais (2016) Visualisation des données de La Marque à Bouvines (code station E3346010), <http://www.hydro.eaufrance.fr> (accès le juillet 2016).
- Drever, J. I. (1988) "The geochemistry of natural waters". *Prentice Hall*, 388.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. G. (2009) "Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: a review". *Science of the total environment*, 407(13), 3972-3985.
- Eggleton, J. and Thomas, K. V. (2004) "A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events". *Environment international*, 30(7), 973-980.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J. L., Casiot, C., Tusseau-Vuillemin, M. H. (2006) « Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris". *Science of the total environment*, 367(1), 278-287.
- Enríquez, S. C. M. D., Duarte, C. M., Sand-Jensen, K. A. J. (1993) "Patterns in decomposition rates among photosynthetic organisms: the importance of detritus C: N: P content". *Oecologia*, 94(4), 457-471.
- Erup, J. (1982) "Diurnal fluctuations of stage and discharge in the Danish River Suså". *Hydrology Research*, 13(5), 293-298.

- Farrah, H., Hatton, D., Pickering, W. F. (1980) “The affinity of metal ions for clay surfaces”. *Chemical Geology*, 28, 55-68.
- Fein, J. B., Martin, A. M., Wightman, P. G. (2001) “Metal adsorption onto bacterial surfaces: Development of a predictive approach”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, 23, 4267-73.
- Ferguson P. J., Bernot M. J., Doll, J. C., Lauer, T. E. (2013) “Detection of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in near-shore habitats of southern Lake Michigan”, *Science of the total environment*, 458–460, 187-196.
- Ferro, Y. (2013) « Evaluation de l’impact des rejets urbains de temps de pluie sur le compartiment algal des écosystèmes aquatiques ». Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- Foucault, A. et Raoult, J. F. (2010) Dictionnaire de Géologie-7e édition. *Dunod*.
- Francis, G. S., Bartley, K. M., Tabley, F. J. (1998). “The effect of winter cover crop management on nitrate leaching losses and crop growth”. *The Journal of Agricultural Science*, 131(03), 299-308.
- Gallagher, M. T., Snodgrass, J. W., Ownby, D. R., Brand, A. B., Casey, R. E., Lev, S. (2011) “Watershed-scale analysis of pollutant distributions in stormwater management ponds”. *Urban Ecosystems*, 14(3), 469-484.
- Gammons, C. H., Nimick, D. A., Parker, S. R. (2015) “Diel cycling of trace elements in streams draining mineralized areas—a review”. *Applied Geochemistry*, 57, 35-44.
- Gammons, C. H., Wood, S. A., Nimick, D. A. (2005) “Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 3747-3758.
- Gammons, C. H., Ridenour, R., Wenz, A. (2001) “Diurnal and Longitudinal Variations in Water Quality on the Big Hole River and Tributaries During the Drought of August”. *Montana Bureau of Mines and Geology*.
- Garnier, C. (2004) « Modélisation et évaluation des équilibres de complexation entre la matière organique naturelle, les métaux traces et le proton. Applications aux eaux naturelles ».
- Garrels, R. M., Mackenzie, F. T., Hunt, C. (1975) “Chemical cycles and the global environment”. *W. Kaufmann*.
- Gaspéri, J., Zgheib, S., Cladiere, M., Rocher, V., Moilleron, R., Chebbo, G. (2012) “Priority pollutants in urban stormwater: Part 2—case of combined sewers”. *Water Research* 46, 20, 6693-6703.

- Gaspéri, J., Gromaire, M. C., Kafi, M., Moilleron, R., Chebbo, G. (2010) “Contributions of wastewater, runoff and sewer deposit erosion to wet weather pollutant loads in combined sewer systems”. *Water Research*, 44(20), 5875-5886.
- Gaspéri, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R. (2009) “Priority pollutants in surface waters and settleable particles within a densely urbanised area: Case study of Paris (France)”. *Science of the total environment*, 407(8), 2900-2908.
- Gaspéri, J., Garnaud, S., Rocher, V., Moilleron, R. (2008) “Priority pollutants in wastewater and combined sewer overflow”. *Science of the total environment*, 407(1), 263-272.
- Gerdeaux, D. (2007) « Phosphore et eutrophisation des eaux douces. Mécanismes et conséquences dans les grands lacs ». *Océanis*, 33(1-2), 75-86.
- Godfrey, E., Woessner, W. W., Benotti, M. J. (2007) “Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana”. *Ground Water*, 45(3), 263-271.
- Gosset, A., Ferro, Y., Durrieu, C. (2016) “Methods for evaluating the pollution impact of urban wet weather discharges on biocenosis: A review”. *Water Research*, 89, 330-354.
- Gourlay, C. (2004) « Biodisponibilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les écosystèmes aquatiques: influence de la matière organique naturelle et anthropique ». Thèse de doctorat, AgroParisTech.
- Graças Silva, T. (2014) « Suivi et modélisation de la dynamique des cyanobactéries dans les lacs urbains au sein de leur bassin versant ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est.
- Gribovski, Z., Szilágyi, J., Kalicz, P. (2010) “Diurnal fluctuations in shallow groundwater levels and streamflow rates and their interpretation - a review”. *Journal of Hydrology*, 385, 371–383.
- Gromaire, M. C., Chebbo, G., Constant, A. (2002) “Impact of zinc roofing on urban runoff pollutant loads: the case of Paris”. *Water Science and Technology*, 45(7), 113-122.
- Gromaire-Mertz, M. C., Garnaud, S., Gonzalez, A., Chebbo, G. (1999) “Characterisation of urban runoff pollution in Paris”. *Water Science and Technology*, 39(2), 1-8.
- Guasch, H., Armengol, J., Martí, E., Sabater, S. (1998) “Diurnal variation in dissolved oxygen and carbon dioxide in two low-order streams”. *Water Research*, 32(4), 1067-1074.
- Gwenzi, W. and Nyamadzawo, G. (2014) “Hydrological impacts of urbanization and urban roof water harvesting in water-limited catchments: a review”. *Environmental Processes*, 1(4), 573-593.

- Halliday, S. J., Skeffington, R. A., Wade, A. J., Bowes, M. J., Gozzard, E., Newman, J. R., et al. (2015) “High-frequency water quality monitoring in an urban catchment: hydrochemical dynamics, primary production and implications for the Water Framework Directive”. *Hydrological Processes*, 29(15), 3388-3407.
- Halliday, S. J., Skeffington, R. A., Bowes, M. J., Gozzard, E., Newman, J. R., Loewenthal, M., et al. (2014) “The water quality of the River Enborne, UK: Observations from high-frequency monitoring in a rural, lowland river system”. *Water*, 6(1), 150-180.
- Halliday, S. J., Wade, A. J., Skeffington, R. A., Neal, C., Reynolds, B., Rowland, P., et al. (2012) “An analysis of long-term trends, seasonality and short-term dynamics in water quality data from Plynlimon, Wales”. *Science of the total environment*, 434, 186-200.
- Harrison, J. A., Matson, P. A., Fendorf, S. E. (2005) “Effects of a diel oxygen cycle on nitrogen transformations and greenhouse gas emissions in a eutrophied subtropical stream”. *Aquatic Sciences*, 67(3), 308-315.
- Harris, T. D. and Graham J. L. (2015) “Preliminary evaluation of an in vivo fluorometer to quantify algal periphyton biomass and community composition”. *Lake and Reservoir Management*, 31:2, 127-133.
- Hawker, D. W., Cumming, J. L., Neale, P. A., Bartkow, M. E., Escher, B. I. (2011) “A screening level fate model of organic contaminants from advanced water treatment in a potable water supply reservoir”. *Water Research*, 45(2), 768-780.
- Heath, R. C. (1983) “Basic ground –water hydrology”, *U.S. Geological Survey Water-Supply Paper*, 2220, 86.
- Heberer, T. (2002) “Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water”. *Journal of Hydrology*, 266(3), 175-189.
- Hilton, J., O’Hare, M., Bowes, M. J., Jones, J. I. (2006) “How green is my river? A new paradigm of eutrophication in rivers”. *Science of the total environment*, 365, 66-83.
- Holmes, N. (1996) “The use of riverine macrophytes for the assessment of tropic status: review of 1994/95 data and refinements for future use. A report to the national Rivers Authority”.
- Huber, M., Welker, A., Helmreich, B. (2016) “Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: Occurrence, influencing factors, and partitioning”. *Science of the total environment*, 541, 895-919.
- Hutchins, M. G., Johnson, A. C., Deflandre-Vlandas, A., Comber, S., Posen, P., Boorman, D. (2010) “Which offers more scope to suppress river phytoplankton blooms: reducing nutrient pollution or riparian shading?”. *Science of the total environment*, 408(21), 5065-5077.

- Ibert, R., Le Morvan, A., Debski, F., Du Couëdic, P., Morice, C. (2015) « Rapport d'enquête n°E15000025/59, République Française- Département du Nord ». Tribunal administratif de Lille.
- Infoclimat (2016) Station météorologique de Lille-Lesquin. <http://www.infoclimat.fr/observations-meteo/temps-reel/lille-lesquin.html> (accès Janvier 2016).
- Islam, M. S., Han, S., Ahmed, M. K., Masunaga, S. (2014) "Assessment of trace metal contamination in water and sediment of some rivers in Bangladesh". *Journal of Water and Environment Technology*, 12(2), 109-121.
- Ivanovsky, A., Criquet, J., Dumoulin, D., Alary, C., Prygiel, J., Duponchel, L., Billon, G. (2016) « Water quality assessment of a small peri-urban river using low and high frequency monitoring". *Environmental Science: Processes and Impacts*, 18(5), 624-637.
- Jacoby, J. M., Collier, D. C., Welch, E. B., Hardy, F. J., Crayton, M. (2000) "Environmental factors associated with a toxic bloom of *Microcystis aeruginosa*". *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 57(1), 231-240.
- Jarvie, H. P., Neal, C., Tappin, A. D., Burton, J. D., Hill, L., Neal, M., et al. (2000) "Riverine inputs of major ions and trace elements to the tidal reaches of the River Tweed, UK". *Science of the total environment*, 251, 55-81.
- Jekel, M., Dott, W., Bergmann, A., Dünnebier, U., Gnirß, R., Haist-Gulde, B., et al. (2015) "Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle". *Chemosphere*, 125, 155-167.
- Jensen, H. K., Eggen, O. A., Frøland, S. L., & Skårn, J. S. (2011) "Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban surface soil in Oslo, Bergen and Trondheim, Norway: PAH16 levels, compositions and ratios". *Mapping the Chemical Environment of Urban Areas*, 457-472.
- Jordan, P., Arnscheidt, J., McGrogan, H., McCormick, S. (2005) "High-resolution phosphorus transfers at the catchment scale: the hidden importance of non-storm transfers". *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 9(6), 685-691.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., Guwy, A. J. (2009) "Illicit drugs and pharmaceuticals in the environment—Forensic applications of environmental data, Part 2: Pharmaceuticals as chemical markers of faecal water contamination". *Environmental Pollution*, 157(6), 1778-1786.
- Kelly MG (1998) "Use of the trophic diatom index to monitor eutrophication in rivers". *Water Research*, 32, 236-242.

- Kirchner, J. W., Feng, X., Neal, C., Robson, A. J. (2004) “The fine structure of water-quality dynamics: the (high-frequency) wave of the future”. *Hydrological Processes*, 18(7), 1353-1359.
- Kolpin, D. W., Skopec, M., Meyer, M. T., Furlong, E. T., Zaugg, S. D. (2004) “Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions”. *Science of the total environment*, 328(1), 119-130.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. (2002) “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999–2000: a national reconnaissance”. *Environmental Science and Technology*, 36, 1202–1211.
- Krein, A. and Schorer, M. (2000) “Road runoff pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons and its contribution to river sediments”. *Water Research*, 34(16), 4110-4115.
- Ladislav, S. (2011) « Transfert de polluants au sein d'un ouvrage de traitement des eaux issues du ruissellement urbain-Mise au point d'un procédé de traitement complémentaire ». Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes.
- Lanoux, A. (2013) « Caractérisation et rôle respectif des apports organiques amont et locaux sur l'oxygénation des eaux de la Garonne estuarienne ». Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1.
- Leclercq, M., Mathieu, O., Gomez, E., Casellas, C., Fenet, H., Hillaire-Buys, D. (2009) “Presence and fate of carbamazepine, oxcarbazepine, and seven of their metabolites at wastewater treatment plants”. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 56, 408–415.
- Leitao, M., et Couté, A. (2005) « Guide pratique des cyanobactéries planctoniques du Grand Ouest de la France ». Agence de l'eau Seine-Normandie, Honfleur.
- Lesven, L., Lourino-Cabana, B., Billon, G., Proix, N., Recourt, P., Ouddane, B., et al. (2009) « Water-quality diagnosis and metal distribution in a strongly polluted zone of Deûle river (northern France)”. *Water, air, and soil pollution*, 198(1-4), 31-44.
- Leu, C., Singer, H., Stamm, C., Müller, S. R., Schwarzenbach, R. P. (2004) “Simultaneous assessment of sources, processes, and factors influencing herbicide losses to surface waters in a small agricultural catchment”. *Environmental science & technology*, 38(14), 3827-3834.
- Lissemore L., Hao C., Yang P., Sibley P.K., Mabury S., Solomon K.R. (2006) “An exposure assessment for selected pharmaceuticals within a watershed in Southern Ontario”. *Chemosphere*, 64(5), 717-29.

- LMCU (2011) « Curage des bassins en eau (Pres, Recueil et Grand Ruage) et des lacs (Château, Canteleu, Espagnols, Quincampoix, St Jean et Héron), Phase 2 : Diagnostic ». Cabinet Merlin
- Loehr, R. C. (1974) “Characteristics and comparative magnitude of non-point sources”. *Journal Water Pollution Control Federation*, 1849-1872.
- Loperfido, J. V., Just, C. L., Papanicolaou, A. N., Schnoor, J. L. (2010) “In situ sensing to understand diel turbidity cycles, suspended solids, and nutrient transport in Clear Creek, Iowa”. *Water Resources Research*, 46(6).
- Loperfido, J. V. (2009) “High-frequency sensing of Clear Creek water quality: mechanisms of dissolved oxygen and turbidity dynamics, and nutrient transport”. PhD Thesis.
- Lundquist, J. D. and Cayan, D. R. (2002) “Seasonal and spatial patterns in diurnal cycles in streamflow in the western United States”. *Journal of Hydrometeorology*, 3(5), 591-603.
- MacDonald, D. D., Ingersoll, C. G., Berger, T. A. (2000) “Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems”. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 39(1), 20-31.
- Macdonald, A. J., Powlson, D. S., Poulton, P. R., Jenkinson, D. S. (1989) “Unused fertiliser nitrogen in arable soils—its contribution to nitrate leaching”. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 46(4), 407-419.
- Madoux-Humery, A. S., Dorner, S., Sauvé, S., Aboulfadl, K., Galarneau, M., Servais, P., Prévost, M. (2013) “Temporal variability of combined sewer overflow contaminants: evaluation of wastewater micropollutants as tracers of fecal contamination”. *Water Research*, 47(13), 4370-4382.
- Madureira T. V., Barreiro, J. C., Rocha, M. J., Rocha, E., Cass, Q. B., Tiritan, M. E. (2010) “Spatiotemporal distribution of pharmaceuticals in the Douro River estuary (Portugal)”. *Science of the total environment*, 408(22), 5513-5520.
- Manny, B. A. and Wetzel, R. G. (1973) “Diurnal changes in dissolved organic and inorganic carbon and nitrogen in a hardwater stream”. *Freshwater Biology*, 3(1), 31-43.
- Mantoura, R. F. C., Dickson, A., Riley, J. P. (1978) “Complexation of metals with humic materials in natural waters”. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6, 387-408.
- Martínez-Hernández V., Meffe, R., López, S. H., de Bustamante, I. (2016) “The role of sorption and biodegradation in the removal of acetaminophen, carbamazepine, caffeine, naproxen and sulfamethoxazole during soil contact: A kinetics study”. *Science of the total environment*, 559, 232-241.

- Marsalek, J., Urbonas, B., Lawrence I. (2005) “Stormwater management ponds”, chapter 20, Shilton, A. “Pond treatment technology”. *IWA publishing*, 433-461.
- Martin, J.M. and Meybeck, M. (1979) “Elemental mass-balance of material carried by major world rivers”. *Marine chemistry*, 7(3), 173-206.
- Martin, J. M. and Whitfield, M. (1983) “The significance of the river input of chemical elements to the ocean”. *Trace metals in sea water*, 265-296.
- Mason, A. Z. and Jenkins, K. D. (1995) “Metal detoxification in aquatic organisms”. *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*, 3, 479-578.
- Mathon B., Choubert J. M., Miège C., Coquery M. (2015) « Photodégradation de micropolluants organiques dans les eaux usées traitées ». *Rapport bibliographique. Irstea - Onema*, 32.
- Mayer, T. D. (2012) “Controls of summer stream temperature in the Pacific Northwest”. *Journal of Hydrology*, 475, 323-335.
- Mayer, B., Boyer, E., Goodale, C., Jaworski, N., van Breemen, N., Howarth, R., Seitzinger, S., Billen, G., Lajtha, K., Nadelhoffer, K., Van Dam, D., Hetling, L., Nosal, M., Nosal, Paustian K. (2002) “Sources of nitrate in rivers draining sixteen watersheds in the northeastern US: Isotopic constraints”. *Biogeochemistry*, 57-58, 171-197.
- McKnight, D. M., Kimball, B. A., Bencala, K. E. (1988) “Iron photoreduction and oxidation in an acidic mountain stream”. *Science* 240, 4852, 637-40.
- MEEM (2016) « Guide technique relatif à l'évaluation de l'état des eaux de surface continentales (cours d'eau, canaux, plans d'eau) ». Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer.
- MEL (2016) « Lac du Héron – Villeneuve d'Ascq, Expertise sur la prolifération d'une plante aquatique invasive, l'Elodée de Nuttall ». SAFEGE, rapport interne technique.
- Metcalf, C. D., Miao, X. S., Koenig, B. G., Struger, J. (2003) “Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada”. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(12), 2881-2889.
- Meybeck, M. and Helmer, R. (1989) “The quality of rivers: from pristine stage to global pollution”. *Global and Planetary Change*, 1(4), 283-309.
- Meybeck, M., Friedrich, G., Thomas, R., Chapman, D. V. (1996) “A guide to use of biota, sediments and water in environment monitoring”. *Water quality assessments 2nd*, Chap. 6, 246-324.

- Mielke, H. W., Gonzales, C. R., Smith, M. K., Mielke, P. W. (2000) “Quantities and associations of lead, zinc, cadmium, manganese, chromium, nickel, vanadium, and copper in fresh Mississippi Delta alluvium and New Orleans alluvial soils”. *Science of the total environment*, 246, 249–59.
- Minaudo, C. (2015) « Analyse et modélisation de l'eutrophisation de la Loire ». Thèse de doctorat, Université de Tours.
- Mulholland, P. J. (1992) “Regulation of nutrient concentrations in a temperate forest stream: roles of upland, riparian, and instream processes”. *Limnology and Oceanography*, 37(7), 1512-1526.
- Musolff, A., Leschik, S., Möder, M., Strauch, G., Reinstorf, F., Schirmer, M. (2009) “Temporal and spatial patterns of micropollutants in urban receiving waters”. *Environmental Pollution*, 157(11), 3069-3077.
- Näykki, T., Jalukse, L., Helm, I., Leito, I. (2013) “Dissolved oxygen concentration interlaboratory comparison: what can we learn?”. *Water*, 5(2), 420-442.
- Neal, C., Jarvie, H. P., Wade, A. J., Whitehead P. G. (2002) “Water quality functioning of lowland permeable catchments: inferences from an intensive study of the River Kennet and upper River Thames”. *Science of the total environment*, 282–283(1), 471-90.
- Net, S., Rabodonirina, S., Ben Sghaier, R., Dumoulin, D., Chbib, C., Tlili, I., Ouddane, B. (2015) “Distribution of phthalates, pesticides and drug residues in the dissolved, particulate and sedimentary phases from transboundary rivers (France–Belgium)”. *Science of the total environment*, 521–522, 152-159.
- Nicolau, R., Lucas, Y., Merdy, P., Raynaud, M. (2012) “Base flow and stormwater net fluxes of carbon and trace metals to the Mediterranean sea by an urbanized small river”. *Water Research*, 46(20), 6625-6637.
- Nimick, D. A., Cleasby, T. E., McCleskey, R. B. (2005) “Seasonality of diel cycles of dissolved trace-metal concentrations in a Rocky Mountain stream”. *Environmental Geology*, 47, 603-614.
- Nimick, D. A., Gammons, C. H., Parker, S. R. (2011) “Diel biogeochemical processes and their effect on the aqueous chemistry of streams: A review”. *Chemical Geology* 283, 1, 3-17.
- Nödler, K.; Tsakiri, M.; Licha, T. (2014) “The Impact of Different Proportions of a Treated Effluent on the Biotransformation of Selected Micro-Contaminants in River Water Microcosms”. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 11, 10390-10405.

- Nürnberg, Gertrud K. « Trophic state of clear and colored, soft-and hardwater lakes with special consideration of nutrients, anoxia, phytoplankton and fish ». *Lake and Reservoir Management* 12, n° 4 (1996): 432-47.
- Odum, H. T. (1956) “Primary production in flowing waters”. *Limnology and Oceanography*, 2, 85-97.
- Oraison, F., Souchon, Y., Van Looy, K. (2011) « Restaurer l’hydromorphologie des cours d’eau et mieux maîtriser les nutriments: une voie commune? ». *Pôle Hydroécologie des cours d’eau Onema-Irstea Lyon MAEP-LHQ*, 42.
- Osenbrück, K., Gläser, H. R., Knöller, K., Weise, S. M., Möder, Wennrich, M., Schirmer, R. M., Reinstorf, F., Busch, W., Strauch, G. (2007) “Source and transport of selected organic micropollutants in urban groundwater underlying the city of Halle (Saale), Germany”. *Water Research*, 41, 3259-3270
- Ouddane, B., Fischer, J. C., Wartel, M. (1992) “Statistical evaluation of the distribution of trace metals Cd, Pb, Co, Zn and Mn in the Seine river and estuary”. *Oceanologica acta. Paris*, 15(4), 347-354.
- Palmer-Felgate, E. J., Jarvie, H. P., Williams, R. J., Mortimer, R. J., Loewenthal, M., Neal, C. (2008) “Phosphorus dynamics and productivity in a sewage-impacted lowland chalk stream”. *Journal of Hydrology*, 351(1), 87-97.
- Paerl, H. W. (1990) “Physiological ecology and regulation of N₂ fixation in natural waters”. *Advances in Microbiology Ecology*, 11,305-344.
- Panasiuk, O., Hedström, A., Marsalek, J., Ashley, R. M., Viklander, M. (2015) “Contamination of stormwater by wastewater: A review of detection methods”. *Journal of environmental management*, 152, 241-250.
- Parker, S. R., Gammons, C. H., Poulson, S. R., DeGrandpre, M. D. (2007) “Diel variations in stream chemistry and isotopic composition of dissolved inorganic carbon, upper Clark Fork River, Montana, USA”. *Applied Geochemistry* 22, 7, 1329-43.
- Parker, S. R., Poulson, S. R., Gammons, C. H., DeGrandpre, M. D. (2005). “Biogeochemical controls on diel cycling of stable isotopes of dissolved O₂ and dissolved inorganic carbon in the Big Hole River, Montana”. *Environmental science and technology*, 39(18), 7134-7140.
- Paul, M. J. and Meyer, J. L. (2001) “Streams in the urban landscape”. *Annual review of Ecology and Systematics*, 333-365.
- Paule-Mercado, M. A., Ventura, J. S., Memon, S. A., Jahng, D., Kang, J.-H., Lee, C.-H. (2016) “Monitoring and predicting the fecal indicator bacteria concentrations from agricultural, mixed land use and urban stormwater runoff”. *Science of the total environment*, 550, 1171-1181.

- Paule, M. A., Ventura J. S., Memon, S., Lee, B.-Y., Jahng, D., Kang, M.-J., Lee C.-H. (2015) "Fecal contamination in Yongin watershed: association to land use and land cover and stormwater quality". *Desalinisation and Water Treatment*, 53(11), 3026-3038.
- Pettine, M., Camusso, M., Martinotti, W., Marchetti, R., Passino, R., Queirazza, G. (1994) "Soluble and particulate metals in the Po River: factors affecting concentrations and partitioning". *Science of the total environment*, 145, 243-65.
- Pitt, R., Maestre, A., Morquecho, R. (2004) "The National Stormwater Quality Database (NSQD, version 1.1)". Technical report, US Environmental Protection Agency.
- Poole, G. C. and Berman, C. H. (2001) "An ecological perspective on in-stream temperature: Natural heat dynamics and mechanisms of human-caused thermal degradation". *Environmental Management*, 27, 787-802.
- Proulx, M., Pick, F. R., Mazumder, A., Hamilton, P. B., Lean, D. R. S. (1996) "Experimental evidence for interactive impacts of human activities on lake algal species richness". *Oikos*, 191-195.
- Prygiel, E., Superville, P.-J., Dumoulin, D., Lizon, F., Prygiel, J., Billon, G. (2015) "On biogeochemistry and water quality of river canals in Northern France subject to daily sediment resuspension due to intense boating activities". *Environmental Pollution*, 197, 295-308.
- Prygiel, E. (2013) « Impact des remises en suspension du sédiment liées au trafic fluvial en rivières canalisées sur l'état des masses d'eau. Application au bassin Artois-Picardie ». Thèse de doctorat, Université Lille 1.
- Pu, J., Yuan, D., He, Q., Wang, Z., Hu, Z., Gou, P. (2011) "High-resolution monitoring of nitrate variations in a typical subterranean karst stream, Chongqing, China". *Environmental Earth Sciences*, 64(7), 1985-1993.
- Quantin, C. (2001) « Incidence de la biodégradation des matières organiques sur le devenir des métaux et des contaminants organiques dans un sol nickelifère et un sédiment de rivière ». Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I.
- Quinn, J. M., and McFarlane P. N. (1989) "Effects of slaughterhouse and dairy factory wastewaters on epilithon: a comparison in laboratory streams". *Water Research* 23, 10, 1267-73.
- Ramade, F. (1998) « Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau: biogéochimie et écologie des eaux continentales et littorales ».
- Rand, G. M., Wells, P. G., McCarty, L. S. (1995) "Fundamentals of aquatic toxicology: effects, environmental fate and risk assessment". *CRC Press*.

- Read, D. S., Bowes, M. J., Newbold, L. K., Whiteley, A. S. (2014) “Weekly flow cytometric analysis of riverine phytoplankton to determine seasonal bloom dynamics”. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 16(3), 594-603.
- Reinstorf, F., Strauch, G., Schirmer, K., Gläser, H. R., Möder, M., Wennrich, R., Osenbrück, K., Schirmer, M. (2008) “Mass fluxes and spatial trends of xenobiotics in the waters of the city of Halle, Germany”. *Environmental Pollution*, 152, 452-460.
- Reynolds, C. S., Huszar, V., Kruk, C., Naselli-Flores, L., Melo, S. (2002) “Towards a functional classification of the freshwater phytoplankton”. *Journal of plankton research*, 24(5), 417-428.
- Reynolds, C. S. (1997) “Vegetation Processes in the Pelagic. A Model for Ecosystem Theory”. *ECI, Oldendorf*.
- Richards, J., Reif, R., Luo, Y., Gan, J. (2016) “Distribution of pesticides in dust particles in urban environments. *Environmental Pollution*, 214, 290-298.
- Rickard, D. and Morse, J. W. (2005) “Acid volatile sulfide (AVS) ». *Marine Chemistry*, 97(3), 141-197.
- Robert-Sainte, P., Gromaire, M. C., De Gouvello, B., Saad, M., Chebbo, G. (2009) “Annual metallic flows in roof runoff from different materials: test-bed scale in Paris conurbation”. *Environmental science and technology*, 43(15), 5612-5618.
- Roberts, B. J. and Mulholland, P. J. (2007) “In-stream biotic control on nutrient biogeochemistry in a forested stream, West Fork of Walker Branch”. *Journal of Geophysical Research*, 112.
- Rodier, J., Legube, B., Merlet, N. (2009) « L'analyse de l'eau ». *Dunod*.
- Roy, S., Gaillardet J., Allègre C. J. (1999) “Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine River, France: anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering”. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 9(5), 1277-92.
- Rozemeijer, J. C., Van der Velde, Y., Van Geer, F. C., De Rooij, G. H., Torfs, P. J., Broers, H. P. (2010) “Improving load estimates for NO₃ and P in surface waters by characterizing the concentration response to rainfall events”. *Environmental science and technology*, 44(16), 6305-6312.
- Ruban, V., López-Sánchez, J. F., Pardo, P., Rauret, G., Muntau, H., Quevauviller, P. (2001) Development of a harmonised phosphorus extraction procedure and certification of a sediment reference material. *Journal of environmental monitoring*, 3(1), 121-125.
- Ruban, V., Brigault, S., Demare, D., Philippe, A. M. (1999) “An investigation of the origin and mobility of phosphorus in freshwater sediments from Bort-Les-Orgues Reservoir, France”. *Journal of Environmental Monitoring*, 1(4), 403-407.

- Rule, K. L., Comber, S. D. W., Ross, D., Thornton, A., Makropoulos, C. K., Rautiu, R. (2006) "Diffuse sources of heavy metals entering an urban wastewater catchment". *Chemosphere*, 63(1), 64-72.
- SAFEGE (2014) «Elaboration du SAGE des bassins de la Marque et de la Deûle ». <http://www.gesteau.eaufrance.fr/> (accès août 2016).
- SAGE (2013) « Rapport d'activités du SAGE Marque-Deûle ». Commission locale de l'eau.
- Sakrabani, R., Vollertsen, J., Ashley, R. M., Hvitved-Jacobsen, T. (2009) "Biodegradability of organic matter associated with sewer sediments during first flush". *Science of the total environment*, 407(8), 2989-2995.
- Salem, Z. B., Capelli, N., Laffray, X., Elise, G., Ayadi, H., Aleya, L. (2014) "Seasonal variation of heavy metals in water, sediment and roach tissues in a landfill draining system pond (Etueffont, France)". *Ecological Engineering*, 69, 25-37.
- Salvetti, R., Azzellino, A., Vismara, R. (2006) "Diffuse source apportionment of the Po river eutrophying load to the Adriatic sea: Assessment of Lombardy contribution to Po river nutrient load apportionment by means of an integrated modelling approach". *Chemosphere*, 65(11), 2168-2177.
- SANDRE (2016) Fiche cours d'eau : Marque (E3340600). <http://services.sandre.eaufrance.fr> (accès juillet 2016).
- Sangnier, P., Bonte, A., Waterlot, G. (1968) « Carte géologique détaillée de la France à 1/50 000, Lille Halluin-Leers-Tournai ». BRGM.
- Sauvé, S., Aboulfadl, K., Dorner, S., Payment, P., Deschamps, G., Prévost, M. (2012) "Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area". *Chemosphere*, 86(2), 118-123.
- Scholefield, D., Le Goff, T., Braven, J., Ebdon, L., Long, T., Butler, M. (2005) "Concerted diurnal patterns in riverine nutrient concentrations and physical conditions". *Science of the total environment* 344, 1-3, 201-10.
- Schubert, C. J., Durisch-Kaiser, E., Wehrli, B., Thamdrup, B., Lam, P., Kuypers, M. M. (2006) "Anaerobic ammonium oxidation in a tropical freshwater system (Lake Tanganyika)". *Environmental microbiology*, 8, 10, 1857-1863.
- SDAGE 2016-2021, Schéma directeur d'aménagement et de gestion des eaux du bassin Artois-Picardie, Comité de bassin Artois-Picardie.

- Seidl, M., Servais, P., Mouchel, J. M. (1998) “Organic matter transport and degradation in the river Seine (France) after a combined sewer overflow”. *Water Research*, 32(12), 3569-3580.
- Sellami-Kaaniche E. (2014) « Conception pluridisciplinaire d’une méthode générale d’évaluation des flux de contaminants issus des ruissellements des matériaux de toitures à l’échelle urbaine. Développement et illustration à partir du cas du zinc à Créteil ». Thèse de doctorat, Université Paris Est.
- Seyhan, E., Hope, A. S., Schulze, R. E. (1983) “Estimation of streamflow loss by evapotranspiration from a riparian zone”. *South African journal of science*, 79(3), 88-90.
- Sherrell, R. M. and Ross, J. M. (1999) “Temporal variability of trace metals in New Jersey Pinelands streams: Relationships to discharge and pH”. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19), 3321-3336.
- Sigg, L., Behra, P., et Stumm, W. (2014) « Chimie des milieux aquatiques ». 5^e éd. Dunod.
- Simmons, J. A., Anderson, M., Dress, W., Hanna, C., Hornbach, D. J., Janmaat, et al. (2015). “A Comparison of the Temperature Regime of Short Stream Segments under Forested and Non-Forested Riparian Zones at Eleven Sites Across North America”. *River Research and Applications*, 31(8), 964-974.
- Skeffington, R. A., Halliday, S. J., Wade, A. J., Bowes, M. J., Loewenthal, M. (2015) “Using high-frequency water quality data to assess sampling strategies for the EU Water Framework Directive”. *Hydrology and Earth System Sciences*, 19(5), 2491-2504.
- Smith, K. S. and Huyck, H. L. (1999) “An overview of the abundance, relative mobility, bioavailability, and human toxicity of metals”. *The environmental geochemistry of mineral deposits*, 6, 29-70.
- Smith, V. H. (2003) “Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem”. *Environmental Science and Pollution Research* 10, 2, 126-39.
- Sommer, U. (1986) “The periodicity of phytoplankton in Lake Constance (Bodensee) in comparison to other deep lakes of central Europe”. *Hydrobiologia* 138, 1–7.
- Soulier, C., Gabet, V., Lardy, S., Lemenach, K., Pardon, P., Esperanza, M., Miège, C., Choubert, J.-M., Martin, S., Bruchet, A., Coquery, M., Budzinski, H. (2011) « Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition,, devenir en station d’épuration ». *Extrait numérique de Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 63-77.
- Srebotnjak, T., Carr, G., de Sherbinin, A., Rickwood, C. (2012) « A global Water Quality Index and hot-deck imputation of missing data”. *Ecological Indicators*, 17, 108-119.
- Sterckeman, T., Douay, F., Fourier, H., Proix, N. (2002) « Référentiel pédo-géochimique du Nord-Pas de Calais ». *Rapport final*, 130.

- Sterckeman, T., Douay, F., Baize, D., Fourrier, H., Proix, N., Schvartz, C., Carignan, J. (2006) "Trace element distributions in soils developed in loess deposits from northern France". *European journal of soil science*, 57(3), 392-410.
- Stoewer, M. M., Knöller, K., Stumpp, C. (2015) "Tracing freshwater nitrate sources in pre-alpine groundwater catchments using environmental tracers". *Journal of Hydrology*, 524, 753-767.
- Stout, S. A., Uhler, A. D., Emsbo-Mattingly, S. D. (2004) "Comparative evaluation of background anthropogenic hydrocarbons in surficial sediments from nine urban waterways". *Environmental science and technology*, 38(11), 2987-2994.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996) "Aquatic chemistry". 3rd éd. Wiley.
- Su, S., Xiao, R., Mi, X., Xu, X., Zhang, Z., Wu, J. (2013) "Spatial determinants of hazardous chemicals in surface water of Qiantang River, China". *Ecological indicators*, 24, 375-381.
- Sugiura, N., Iwami, N., Inamori, Y., Nishimura, O., Sudo, R. (1998) "Significance of attached cyanobacteria relevant to the occurrence of musty odor in Lake Kasumigaura". *Water Research*, 32(12), 3549-3554.
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Mikkelsen, O., Billon, G. (2015) "Dynamic behaviour of trace metals in the Deûle River impacted by recurrent polluted sediment resuspensions: from diel to seasonal evolutions". *Science of the total environment*, 506, 585-593.
- Superville, P.-J. (2014) « Suivi en ligne par voltampérométrie de la spéciation des éléments traces métalliques et des espèces soufrées réduites en cours d'eau: de la conception de la station de mesure aux applications environnementales ». Thèse de doctorat, Université Lille 1.
- Superville, P.-J., Prygiel, E., Magnier, A., Lesven, L., Gao, Y., Baeyens, W., et al. (2014) "Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments". *Science of the total environment*, 470, 600-607.
- Superville, P.-J., Louis, Y., Billon, G., Prygiel, J., Omanović, D., Pižeta, I. (2011) "An adaptable automatic trace metal monitoring system for on line measuring in natural waters". *Talanta*, 87, 85-92.
- Ternes, T. A. and Joss, A. (2006) "Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management". *IWA publishing*.
- Ternes, T., Bonerz, M., Schmidt, T. (2001) "Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry". *Journal of Chromatography A*, 938(1), 175-185.
- Thamdrup, B. et Dalsgaard, T. (2002) "Production of N₂ through anaerobic ammonium oxidation coupled to nitrate reduction in marine sediments". *Applied and environmental microbiology*, 68, 3, 1312-1318.

- Tixier, G., Rochfort, Q., Grapentine, L., Marsalek, J., Lafont, M. (2012) “Spatial and seasonal toxicity in a stormwater management facility: evidence obtained by adapting an integrated sediment quality assessment approach”. *Water Research*, 46(20), 6671-6682.
- Tixier, G., Lafont, M., Grapentine, L., Rochfort, Q., Marsalek, J. (2011) “Ecological risk assessment of urban stormwater ponds: literature review and proposal of a new conceptual approach providing ecological quality goals and the associated bioassessment tools”. *Ecological Indicators*, 11(6), 1497-1506.
- Tixier C., Singer H., Oellers S., Muller S. (2003) “Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen and naproxen in surface waters”. *Environmental science and technology*, 37(6), 1061- 8.
- Troxell, H. C. (1936) “The diurnal fluctuation in the ground-water and flow of the santa ana river and its meaning”. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 17(2), 496-504.
- Veach, A. M. and Bernot, M. J. (2011) “Temporal variation of pharmaceuticals in an urban and agriculturally influenced stream”. *Science of the total environment*, 409(21), 4553-4563.
- Vieno, N. M., Tuhkanen, T., Kronberg, L. (2005) “Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water”. *Environmental science and technology*, 39(21), 8220-8226.
- Viglino, L., Aboulfadl, K., Mahvelat, A. D., Prévost, M., Sauvé, S. (2008) “On-line solid phase extraction and liquid chromatography/tandem mass spectrometry to quantify pharmaceuticals, pesticides and some metabolites in wastewaters, drinking, and surface waters”. *Journal of Environmental Monitoring*, 10(4), 482-489.
- Villeneuve, V., S. Légaré, J. Painchaud, Warwick V. (2006) « Dynamique et modélisation de l’oxygène dissous en rivière ». *Revue des sciences de l’eau/Journal of Water Science* 19, 4, 259-74.
- Vollenweider, R. A. (1968) “Scientific fundamentals of the eutrophication of lakes and flowing waters, with particular reference to nitrogen and phosphorus as factors in eutrophication”. *Paris Organ Econ Co-operation Dev Tech Rep*, 3, 1-250.
- Vystavna, Y., Le Coustumer, P., Huneau, F. (2013) “Monitoring of trace metals and pharmaceuticals as anthropogenic and socio-economic indicators of urban and industrial impact on surface waters”. *Environmental monitoring and assessment*, 185(4), 3581-3601.
- Wetzel, R. G. (2001) “Limnology: lake and river ecosystems”. *Gulf Professional Publishing*.
- Whitney, R. J. (1942) “Diurnal fluctuations of oxygen and pH in two small ponds and a stream”. *Journal of experimental biology*, 19, 92-99.

- Wilber, W. G., Hunter, J. V. (1979) “The impact of urbanization on the distribution of heavy metals in bottom sediments of the Saddle River”. *Water Resources Bulletin*, 15, 790–800.
- Wilcock, R. J., McBride, G. B., Nagels, J. W., Northcott, G. L. (1995) “Water quality in a polluted lowland stream with chronically depressed dissolved oxygen: causes and effects”. *New Zealand Journal of Marine and Freshwater Research*, 29(2), 277-288.
- Wright, J. C. and Mills, I. K. (1967) “Productivity studies on the Madison River, Yellowstone national park”. *Limnology and Oceanography*, 12(4), 568-577.
- Yamamoto, H., Nakamura, Y., Moriguchi, S., Nakamura, Y., Honda, Y., Tamura, I., et al. (2009) “Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments”. *Water Research*, 43(2), 351-362.
- Yang, Y. Y., Toor, G. S., Wilson, P. C., Williams, C. F. (2016) “Septic systems as hot-spots of pollutants in the environment: Fate and mass balance of micropollutants in septic drainfields”. *Science of the Total Environment*, 566, 1535-1544.
- Yunker, M. B., Macdonald, R. W., Vingarzan, R., Mitchell, R. H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002) “PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition”. *Organic geochemistry*, 33(4), 489-515.
- Zgheib, S., Moilleron, R., Chebbo, G. (2012) “Priority pollutants in urban stormwater: Part 1– Case of separate storm sewers”. *Water Research*, 46(20), 6683-6692.
- Zgheib, S., Moilleron, R., Saad, M., Chebbo, G. (2011) “Partition of pollution between dissolved and particulate phases: what about emerging substances in urban stormwater catchments?”. *Water Research*, 45(2), 913-925.
- Zgheib, S. (2009) « Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire ». Thèse de doctorat, Ecole des Ponts Paris Tech.
- Zhang, Y., Geißen, S. U., Gal, C. (2008) “Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies”. *Chemosphere*, 73(8), 1151-1161.

Résumé

La Marque Rivière est un petit cours d'eau localisé sur un bassin versant péri-urbain du Nord de la France, traversant des zones agricoles et urbaines. Au niveau de Villeneuve d'Ascq, cette rivière reçoit les eaux de deux principaux ouvrages de traitement de l'eau : (i) les eaux urbaines traitées de la station d'épuration de Villeneuve d'Ascq (150 000 équivalents habitants) ; et (ii) les eaux du lac du Héron qui est un bassin d'orage. Afin d'améliorer la compréhension de la rivière dans cette zone, des suivis basse et haute fréquences ont été mis en place au cours de l'année 2014. En complément, une bouée instrumentée appartenant à l'Agence de l'Eau Artois-Picardie a été déployée en 2015 sur le lac. Les stations de mesures ont été choisis afin d'encadrer et de quadriller la zone d'étude. Une approche multi-traceurs a été envisagée pour tenter d'identifier les différentes pressions sur La Marque avec l'étude des paramètres physico-chimiques (O_2 , pH, conductivité, MES, COD), des nutriments (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}), des micropolluants métalliques (Cu, Pb, Zn) et organiques (CAF et CBZ) et des conditions physiques (débit et pluviométrie). Les points clés mis en évidence dans cette thèse sont les suivants : (i) La Marque Rivière est un cours d'eau fortement impacté par le rejet d'eaux usées non traitées dû à des défaillances au niveau des réseaux d'assainissement ; (ii) la station d'épuration (qui représente en moyenne 20% du débit de la rivière) contribue significativement à enrichir La Marque en CBZ et en Zn, ce qui vis-à-vis de ce dernier, participe à la dégradation de l'état écologique ; (iii) la capacité de traitement par décantation et processus biogéochimiques naturels du lac du Héron est efficace, avec cependant la nécessité d'entreprendre un curage du chenal d'alimentation ; et (iv) le rejet du lac dans La Marque participe à améliorer ponctuellement mais faiblement la qualité de la rivière, excepté lors d'événements particuliers.

Mots clés : biogéochimie, milieux aquatiques, physico-chimie, nutriments, micropolluants, apports urbains, surveillance, suivi temporel multi-échelle.

Abstract

The Marque River is a little watercourse located in a peri-urban watershed in Northern France, going through agricultural and urban areas. Near Villeneuve d'Ascq, this river receives waters from two main water treatment plants: (i) the waste water treatment plant of Villeneuve d'Ascq (150 000 population equivalent); and (ii) the waters from a stormwater basin, the Heron lake. In order to improve understanding of the river in this area, low and high frequencies monitoring have been undertaken in 2014. In addition, an instrumented buoy belonging to the French Water Agency of Artois-Picardie was implemented in 2015 on the lake. The sampling locations were chosen in order to frame and cover the study area. A multi-tracers approach was considered to try to identify different pressure on The Marque River by the studying of physicochemical parameters (O_2 , pH, conductivity, SPM, DOC), nutrients (NO_3^- , NH_4^+ , PO_4^{3-}), trace metal elements (Cu, Pb, Zn), organic micro-pollutants (CAF, CBZ) and hydrodynamic conditions (water flow, rainfall). The key points that have been highlighted are as follows: (i) The Marque River is a watercourse hardly impacted by the discharge of wastewaters, due to sanitation network failures; (ii) the waste water treatment plant (which represents 20 % in average of the river flow) contributes significantly to the enrichment of The Marque River in CBZ and Zn, the latter participating to the degradation of the ecological status; (iii) the treatment capacity by natural settling and biogeochemical processes is efficient within the Heron lake, however the dredging of the entrance channel must be undertaken; and (iv) the discharge from the lake to The Marque ensures scarcely and punctually the water quality of the river, excepted during special events.

Key words: biogeochemistry, aquatic systems, physico-chemistry, nutrients, micro-pollutants, urban inputs, monitoring, multi-scale temporal monitoring.