



OPUR : Observatoire des Polluants Urbains en Île de France
Thème de recherche : Qualité microbiologique des eaux urbaines

Action de recherche n° 1.2
Modélisation du bassin de la Villette

BAIGNADE EN EAU LIBRE : SURVEILLANCE ET MODELISATION HYDRODYNAMIQUE POUR L'EVALUATION DES CONDITIONS SANITAIRES

Note de synthèse

Thèse de doctorat de Natalia Angelotti de Ponte Rodrigues
14 avril 2024

Thèse réalisée au Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU/ENPC) et au Laboratoire d'Hydraulique Saint-Venant (LHSV/ENPC), soutenue le 20 décembre 2023.

Direction de thèse : Brigitte Vinçon-Leite (LEESU/ENPC) et Rémi Carmigniani (LHSV/ENPC).

Contact : b.vincon-leite@enpc.fr

Pour citer cette note de synthèse : « Angelotti de Ponte Rodrigues, N., Carmigniani, R., & Vinçon-Leite, B. (2024). *Baignade en eau libre : Surveillance et modélisation hydrodynamique pour l'évaluation des conditions sanitaires*, Programme OPUR, Ecole des Ponts ParisTech. »

Pour la thèse complète : Angelotti de Ponte Rodrigues, N. (2023). *Open water swimming : Monitoring and hydrodynamic modelling for sanitary conditions assessment [Thèse de doctorat, École des Ponts ParisTech]*. <https://pastel.hal.science/tel-04579413>

Baignade en eau libre : Surveillance et modélisation hydrodynamique pour l'évaluation des conditions sanitaires

En milieu urbain, la baignade en eau libre connaît un engouement croissant. Pour éviter les risques sanitaires, le niveau des bactéries indicatrices fécales (BIF) doit respecter les limites réglementaires. Les mesures en laboratoire prennent environ 24h. Dans un cours d'eau, pour estimer les BIF en temps réel, il est possible de mesurer la contamination en amont du bief d'intérêt puis de prendre en compte son temps de transfert.

Dans ce contexte, cette note présente les principaux résultats de la thèse de doctorat de Natalia Angelotti de Ponte Rodrigues, intitulée « Baignade en eau libre : Surveillance et modélisation hydrodynamique pour l'évaluation des conditions sanitaires ». Cette thèse de doctorat de l'Ecole des Ponts ParisTech, préparée sous la direction de Brigitte Vinçon-Leite (LEESU) et Rémi Carmignani (LHSV) a été soutenue le 20 décembre 2023.

Le site d'étude retenu pour développer un système de suivi et de prévision de la qualité microbiologique d'une zone de baignade est le bassin de la Villette (Paris), où une zone de baignade est ouverte pendant l'été.

Deux axes de recherche ont été développés : (1) la mise en œuvre d'un modèle hydrodynamique 3D pour calculer les champs de vitesse et la température de l'eau et estimer la distribution spatio-temporelle des BIF dans le bief d'intérêt et (2) la définition d'un proxy des BIF pour une évaluation rapide de la qualité microbiologique de l'eau à partir de la fluorescence de la matière organique dissoute (MOD).

Un système de suivi en temps réel a été conçu et installé à l'entrée du canal et dans le bassin de la Villette pour étudier le fonctionnement hydrodynamique et thermique du système. Les données de terrain ont également été utilisées comme données d'entrée du modèle hydrodynamique et pour sa validation. Dans le modèle mis en œuvre, TELEMAC-3D, l'activation du module thermique WAQTEL a permis d'étudier l'influence de la stratification thermique sur la distribution spatio-temporelle de la contamination fécale.

Le modèle, validé grâce aux données de terrain, reproduit la stratification thermique et son impact sur la distribution des BIF. Les temps de transfert, correctement estimés, peuvent être appliqués à d'autres contaminants. Une relation a été établie entre la fluorescence de la MOD et les BIF pour leur estimation en temps réel.

Cette thèse a abouti à quatre grands apports : (1) un jeu de données à fréquence élevée collectées depuis août 2020 (niveau d'eau, température de l'eau, conductivité, turbidité, pH) ; (2) la caractérisation du fonctionnement hydraulique et thermique du bassin de la Villette (débit, vitesses d'écoulement, stratification thermique) et de son impact sur le transport des contaminants ; (3) le développement d'un modèle hydrodynamique et thermique 3D du système Villette ; (4) une analyse saisonnière de la fluorescence de la matière organique dissoute en vue de son utilisation pour un suivi en temps réel de contamination microbiologique.

Les principaux résultats de la thèse sont présentés dans cette note de synthèse.

Mots-clés : *Eaux urbaines, Système d'alerte précoce, Bactéries indicatrices fécales (BIF), Modélisation hydrodynamique 3D, Stratification thermique, Matière organique dissoute fluorescente.*

Table de matières

1	Introduction	3
2	Revue bibliographique.....	3
2.1	Détermination des niveaux de Bactéries Indicatrices fécales (BIF).....	3
2.2	Modélisation hydrodynamique.....	4
3	Site d'étude	5
3.1	La Villette	5
4	Résultats	6
4.1	Système de mesure en continu	6
4.1.1	Mesures à fréquence élevée.....	6
4.1.2	Niveau d'eau et estimation du débit.....	7
4.1.3	Évolution spatio-temporelle de la conductivité	7
4.1.4	Stratification de la colonne d'eau	8
4.2	Modélisation hydro-microbiologique 3D	9
4.2.1	Modèle hydrodynamique tri-dimensionnel de la Villette	9
4.2.2	Validation du temps de transfert et de la stratification thermique de la colonne d'eau	10
4.2.3	Distribution spatio-temporelle de <i>E. coli</i>	11
4.3	Fluorescence de la matière organique dissoute comme proxy de la contamination fécale	13
4.3.1	Sites d'échantillonnage	13
4.3.2	Acquisition des données.....	14
4.3.3	Indicateurs de fluorescence	15
4.3.4	Composés PARAFAC	16
4.3.5	Impact des épisodes pluvieux sur la fluorescence de la matière organique à la Villette	17
4.3.6	Estimation d' <i>E. coli</i> d'après la fluorescence de la MOD	18
5	Conclusion et perspectives.....	20
	Remerciements.....	21
	Bibliographie	22

1 Introduction

La baignade en eau libre est de plus en plus populaire, notamment en milieu urbain. Le changement climatique entraîne des canicules estivales plus fréquentes et plus intenses (IPCC, 2023). En milieu urbain, leur impact se traduit par l'apparition d'îlots de chaleur. La baignade apparaît alors comme une forme d'adaptation aux vagues de chaleur estivales. À Paris, la discussion sur la pérennisation de la baignade et la pratique de sports aquatiques comme la nage en eau libre a été mise en lumière grâce aux Jeux Olympiques en 2024. Depuis 2017, une zone de baignade est ouverte pendant l'été, dans le cadre du programme Paris-Plage, au bassin de la Villette, notre site d'étude.

Cependant, cette pratique peut présenter des risques sanitaires pour les nageurs. Des maladies d'origine hydrique sont causées par organismes pathogènes (virus, protozoaires, bactéries) présents dans l'eau exposée à une contamination fécale (WHO, 2003). Dans les eaux urbaines, cette contamination est généralement associée à des épisodes pluvieux. Les microorganismes pathogènes sont déversés dans les cours d'eau par ruissellement ou par des rejets d'eaux usées non traitées (déversoirs d'orage, réseaux pluviaux avec mauvais branchements...), et peuvent atteindre les zones récréatives.

La mesure directe des agents pathogènes étant lourde et coûteuse, la surveillance réglementaire de la qualité de l'eau repose principalement sur les bactéries indicatrices fécales (BIF) telles que *Escherichia coli* ou les entérocoques intestinaux (IE). Pour assurer la sécurité sanitaire d'une zone de baignade, la Directive Européenne sur la Qualité des Eaux de Baignade (EU, 2006) établit des seuils de qualité des BIF. La Directive indique également les méthodes de référence pour l'analyse des BIF (ISO 9308-3 pour *E. coli* et ISO 7899-1 pour IE). Le temps nécessaire à l'obtention de résultats de ces méthodes de référence est supérieur à 24h.

Pour qu'une baignade soit ouverte au public, les concentrations de BIF doivent être inférieures à des seuils réglementaires. L'estimation des conditions sanitaires dans une baignade implantée dans un cours d'eau peut être réalisée à partir d'un point de détection des BIF en amont. Son emplacement est défini en tenant compte du temps de transfert vers la baignade et du temps de réponse de la mesure des BIF.

Le temps de transfert d'une contamination microbiologique change en fonction du débit et de la stratification thermique. Il est donc important de tenir compte de ces variations. Dans cet objectif, les variations du temps de transfert peuvent être calculées par des modèles hydrodynamiques, également utiles pour estimer la distribution spatiotemporelle des BIF.

La structure de ce document est la suivante : (i) revue bibliographique sur le sujet de la thèse ; (ii) présentation du site d'étude ; (iii) principaux résultats et discussion ; (iv) conclusion et perspectives.

2 Revue bibliographique

2.1 Détermination des niveaux de Bactéries Indicatrices fécales (BIF)

Le temps de réponse de l'énumération des BIF par les méthodes réglementaires étant très élevé (>24h), des techniques alternatives pour avoir une détection plus rapide ont été développées.

Les méthodes permettant des mesures plus rapides sont basées sur deux principes : (1) la mesure d'une activité enzymatique spécifique des bactéries indicatrices fécales ciblées. Par exemple, la présence d'*Escherichia coli* peut être détectée par l'activité de l'enzyme β-d-glucuronidase (GLUC) (Demeter et al., 2020) ou (2) la mesure de la fluorescence de certains

composés de la matière organique dissoute, tels les composés de type tryptophane et tyrosine qui sont considérés comme des marqueurs des eaux usées et donc de contamination fécale (Batista-Andrade et al., 2023), (Chen et al., 2017).

Quelques systèmes basés sur l'activité enzymatique des bactéries indicatrices sont déjà commercialisés, comme le système Fluidion ALERT (Angelescu et al., 2019) et la technologie ColiMinder® (Burnet et al., 2019), avec un temps de réponse inférieur à 24h.

Dans cette thèse, nous avons investigué la possibilité d'utiliser la fluorescence de la matière organique dissoute pour estimer la contamination fécale. Nous présentons plus en détails cette méthode ci-dessous.

La spectrophotométrie de fluorescence a été amplement utilisée pour caractériser la matière organique dissoute (MOD) dans les milieux aquatiques (Cumberland et al., 2012; Frank et al., 2018; Parlanti et al., 2000) et pour l'évaluation de la qualité microbienne (Baker et al., 2015). Elle peut être utilisée pour évaluer la composition de la matière organique dissoute, ses sources, et l'activité microbiologique (Coble, 1996). Cette technique s'avère intéressante car elle permet des mesures rapides et ne nécessite pas l'ajout de réactifs.

La fluorescence de la MOD contient des groupes moléculaires appelés fluorophores qui, lorsqu'ils sont excités par des longueurs d'onde spécifiques, émettent une fluorescence (Fellman et al., 2010). Les fluorophores identifiés dans les eaux douces sont associés à différents types de matière organique dissoute et peuvent être principalement attribués à des composants de type humique (pics A, C et M) et de type protéique (pic T). Le pic A est associé à des composants terrestres. Le pic C est souvent lié à des activités anthropogéniques telles que l'agriculture. Le pic M est associé à des composants marins de type humique. Le pic T peut indiquer une activité microbienne (Coble, 1996).

En plus des fluorophores, la caractérisation de la MOD peut être estimée à partir de ratios de fluorescence. Ce sont des indicateurs utilisés pour évaluer l'origine et le degré de transformation de la MOD. L'indicateur biologique (BIX) est un indicateur de la contribution de la matière organique autochtone récemment produite (Huguet et al., 2009). L'indicateur d'humification (HIX) est lié au degré d'humification de la MOD (Ohno, 2002).

Des composants de fluorescence indépendants, qui peuvent être associés à différentes origines de la MOD, peuvent être identifiés en utilisant la méthode PARAFAC (Parallel Factor Analysis). PARAFAC est un outil puissant pour la caractérisation et la quantification de la MOD dans différents milieux aquatiques (Stedmon et Bro, 2008). Les composants de type protéique, en particulier, la fluorescence de type tryptophane (pic T) sont de potentiels indicateurs de contamination par des eaux usées et donc de contamination fécale (Bedell et al., 2020; Cumberland et al., 2012; Nowicki et al., 2019; Sorensen et al., 2015).

2.2 Modélisation hydrodynamique

Des modèles hydrodynamiques ont été développés et utilisés pour l'estimation de la contamination fécale dans les cours d'eau (Huang et al., 2017). Ici, nous nous intéressons au temps de transfert et à la distribution spatio-temporelle de la contamination microbiologique, d'un point de surveillance en amont vers une zone d'intérêt en aval.

La modélisation hydrodynamique utilisée pour la Villette est réalisée avec TELEMAC-3D qui fait partie de la suite logicielle TELEMAC-MASCARET (<https://www.opentelemac.org/>).

Ce modèle hydrodynamique, qui inclut un module de qualité de l'eau WAQTEL, a été utilisé pour étudier le transport de contaminants microbiologiques dans les eaux côtières (King et al., 2021) et dans les rivières (Van et al., 2022).

Le choix de ce modèle est basé sur plusieurs critères. Il s'agit d'un modèle hydrodynamique d'accès libre largement reconnu par la communauté scientifique. TELEMAC-3D inclut un module de qualité de l'eau WAQTEL. Pour prendre en compte de façon plus détaillée des processus biogéochimiques, il peut également être couplé avec la bibliothèque biogéochimique Aquatic EcoDynamics library (AED2 <https://aquaticecodynamics.github.io/aed-science/index.html>).

Le couplage avec AED2 permet de représenter plus en détails l'évolution de la contamination microbiologique. Le couplage entre l'hydrodynamique et la qualité de l'eau est réalisé à chaque pas de temps de calcul, les équations de tous les modules activés sont résolues simultanément (EDF R&D et Telemac3D consortium, 2021a). Le module WAQTEL inclut le calcul de l'échange de chaleur entre la masse d'eau et l'atmosphère.

La stratification thermique dans le cours d'eau influe sur le mouvement de l'eau en raison du changement de la densité de l'eau avec la température (Boehrer et Schultze, 2008), qui peut modifier la stabilité de la colonne d'eau et induire des champs de vitesse hétérogènes, et donc des temps de transfert des contaminants différents.

3 Site d'étude

3.1 La Villette

Le système de La Villette (48.888 N, 2.379 E) est situé au nord-est de Paris. Il est composé d'un canal (25 m de large, 800 m de long) qui s'élargit en un bassin (75 m de large, 700 m de long), de profondeur moyenne de 3 m (Figure 3.1). Le débit est régulé, environ 2 m³/s, par des écluses de navigation en amont et en aval.

Depuis 2017, pendant l'été, dans le cadre du programme Paris-Plage, une zone de baignade est ouverte dans le bassin de la Villette. Pour le suivi microbiologique de la qualité de l'eau de la zone de baignade, une station de surveillance a été installée par la Ville de Paris à une distance de 1000 m en amont, au rond-point des canaux, à l'entrée du canal de la Villette. Cette station est composée d'analyseurs microbiologiques, le système « ALERT » de Fluidion, basé sur la mesure de l'activité enzymatique sur des substrats spécifiques. Le temps d'obtention des résultats est compris entre 2h et 12h, inversement corrélé au niveau de la contamination microbiologique (Angelescu et al., 2019). Les analyseurs sont protégés par une cage métallique fixée sur la berge du canal. Les échantillons sont prélevés dans la soirée à trois reprises (19h, 20h, 21h) permettant d'obtenir les résultats le lendemain matin. Dans le système de surveillance actuel, le temps de transfert est considéré constant entre la station de surveillance au rond-point des canaux et la zone de baignade en aval. La décision d'ouverture de la zone de baignade est prise en fonction des résultats.

Dans le cadre de cette thèse, un système autonome de mesures physico-chimiques à fréquence élevée (20 mn) a été mis en place aux points A (rond-point des canaux) et B (Figure 3.2) pour (1) compléter le système existant et mieux comprendre la dynamique d'une contamination arrivant au rond-point des canaux et (2) obtenir les données d'entrée du modèle hydrodynamique et pour sa validation.

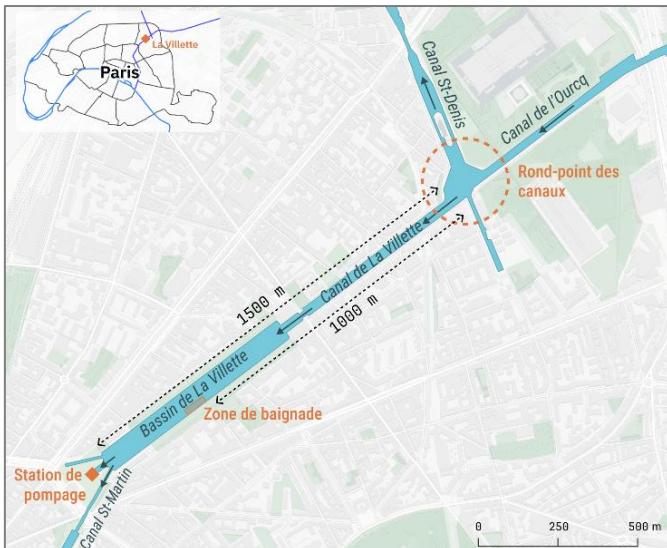
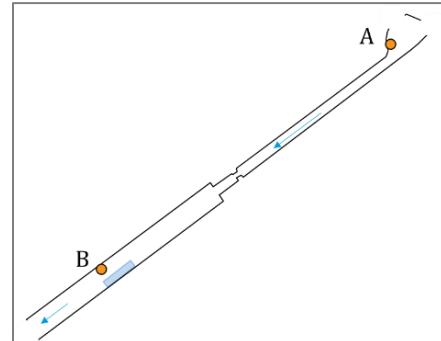


Figure 3.1. Système de La Villette (© Arthur Guillot - Le Goff). **Figure 3.2.** Points de mesures à fréquence élevée à La Villette.



4 Résultats

La présentation des résultats est structurée en trois volets : (1) la description du système de mesure en continu déployé à la Villette ; (2) la modélisation hydro-microbiologique dynamique avec le code de calcul TELEMAC-3D et (3) l'étude de la fluorescence de la matière organique dissoute dans les eaux urbaines comme proxy de la contamination fécale.

4.1 Système de mesure en continu

Le système autonome de mesure en continu avec télétransmission a permis l'obtention de données physico-chimiques pour mieux comprendre le fonctionnement thermique et hydrodynamique de la Villette. De plus, il a fourni des données pour alimenter le modèle hydrodynamique 3D et le valider.

4.1.1 Mesures à fréquence élevée

Depuis août 2020, un système de mesure a été installé aux points A (rond-point des canaux, amont) et B (plateforme Marin d'Eau Douce, aval) (Figure 4.1). Ce système a été conçu en lien avec la cellule technique du LEESU/ENPC (réalisation technique Philippe Dubois). Le système est alimenté par un panneau solaire photovoltaïque et des batteries. Les données sont transférées par modem. Le pas de temps des mesures est de 20 min.

Aux points A et B, ont été mesurées la température à trois profondeurs et la conductivité spécifique à 25 °C (ci-après, la conductivité) à mi-profondeur (Figure 4.1). Le niveau d'eau a été mesuré en amont (point A) pour estimer et observer l'évolution du débit dans le canal. La conductivité mesurée en amont et en aval constitue un traceur passif pour estimer le temps de transfert entre les deux points. La température de l'eau à trois profondeurs a été mesurée pour vérifier l'existence de la stratification thermique de la colonne d'eau, son amplitude et sa dynamique temporelle.

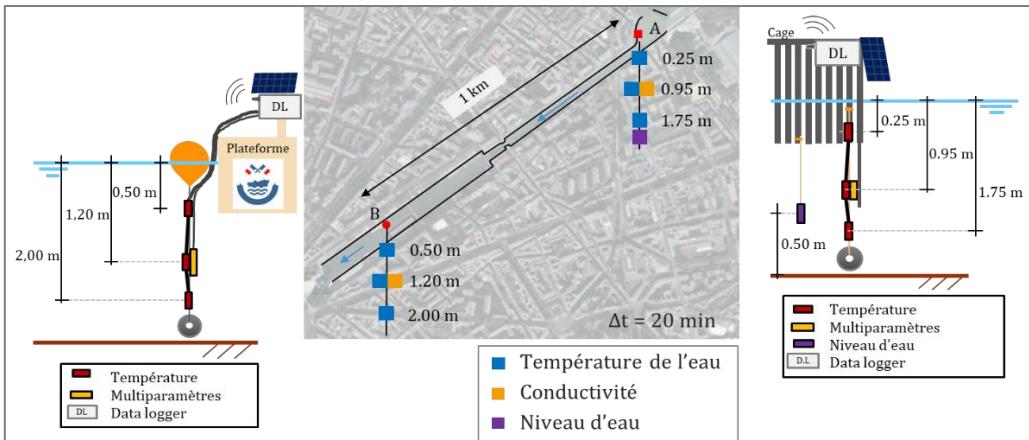


Figure 4.1. A gauche, le schéma des capteurs installés au point B. Au milieu, la localisation des points de mesures (A amont et B baignade) dans la Villette, les variables mesurées et les profondeurs. A droite, le schéma des capteurs installés au point A. Validation des données

Les données des capteurs *in situ* ont été comparées à des mesures de profileurs de référence (WiMo nke instrumentation et SEACAT SBE SeaBird Eletronics). La comparaison entre les données des capteurs *in situ* et les sondes de référence a également permis de détecter le besoin d'entretien des capteurs (nettoyage, étalonnage, calibration).

4.1.2 Niveau d'eau et estimation du débit

Le niveau d'eau (h) est mesuré en amont (point A) depuis mai 2021. Les valeurs sont comprises entre 1,72 et 2,02 m (mai 2021 à mars 2023). Les mesures montrent une variation journalière périodique, de valeur maximale 0,20 m pendant toute la période étudiée. Le niveau d'eau a été utilisé pour calculer le débit $Q(h)$ avec l'équation de Manning-Strickler (Equation 3).

$$Q(h) = K_S(h) \cdot S_{tot}(h) \cdot R_H(h)^{2/3} \cdot \sqrt{i} \quad (1)$$

Où $Q(h)$ ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) est le débit, K_S ($\text{m}^{1/3} \cdot \text{s}^{-1}$) est le coefficient de Strickler, S_{tot} (m^2) la section mouillée totale, R_H le rayon hydraulique (m) et i (m/m) la pente de fond du canal.

Après calage du paramètre i , le débit a été calculé avec $i = 1,36 \cdot 10^{-4} \text{ m/m}$ et validé avec les valeurs journalières des volumes de sortie de la Villette fournis par le Service des Canaux de la Ville de Paris. Les valeurs obtenues sont comprises entre 1,8 et 2,2 m^3/s .

Les mesures de niveau d'eau et le débit calculé ont été utilisées comme entrée du modèle TELEMAC 3D.

4.1.3 Évolution spatio-temporelle de la conductivité

Dans le bassin de la Villette, de fortes variations de la conductivité ont été observées après des épisodes pluvieux. La variation de conductivité mesurée au point A est mesurée au point B quelques heures plus tard (Figure 4.2).

La conductivité a été utilisée comme traceur passif pour estimer le temps de transfert entre les points A et B à partir du décalage temporel des minima et maxima locaux au point A et au point B. Les valeurs obtenues entre juin et juillet 2021 sont comprises entre 10h et 22 h, ce qui illustre la variabilité du temps de transfert observé sur le terrain.

L'utilisation d'un modèle hydrodynamique permettra d'estimer le transport de la contamination de l'amont vers l'aval dans le temps et dans l'espace de façon plus précise.

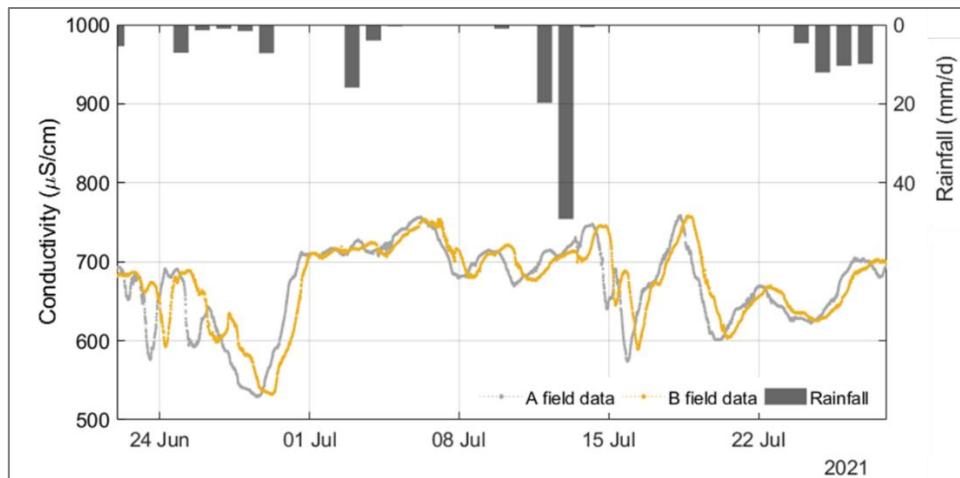


Figure 4.2. Conductivité au point A (amont, en gris) et au point B (aval, en jaune) et pluie journalière à la station météorologique de l'aéroport du Bourget (MétéoFrance), à 9km au nord-est de la Villette.

4.1.4 Stratification de la colonne d'eau

La mesure de la température à trois profondeurs a permis de mettre en évidence la stratification thermique de la colonne d'eau, du printemps à l'automne, dans la journée, interrompue par un mélange le soir (Figure 4.3). ***La stratification se produit sur une longue période, du printemps à la mi-automne (Figure 4.4-A). L'amplitude de la stratification dans le bassin de la Villette (point B) peut atteindre 2 °C (Figure 4.4-B).***

La stratification de la colonne d'eau peut modifier le temps de transfert entre les points A et B. De plus, le mélange en fin de journée peut impacter la qualité de l'eau lorsque la concentration microbiologique est différente en surface et au fond avant que la stratification de la colonne d'eau ne soit rompue. Ainsi, le modèle hydrodynamique doit tenir compte des échanges thermiques avec l'atmosphère pour reproduire la stratification et estimer les conditions sanitaires au bassin de la Villette.

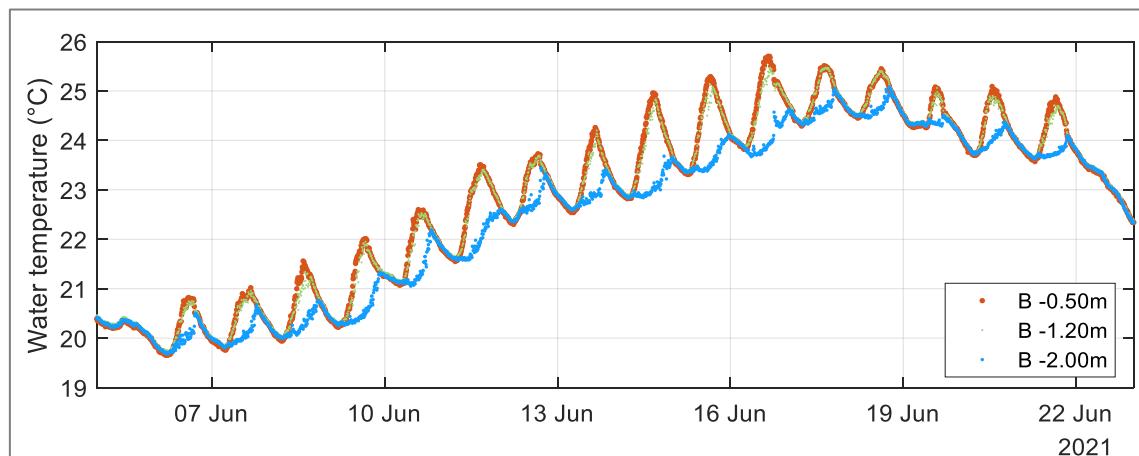


Figure 4.3. Température de l'eau au point B en surface (orange), au milieu (vert) et au fond (bleu) de la colonne d'eau, en juin 2021.

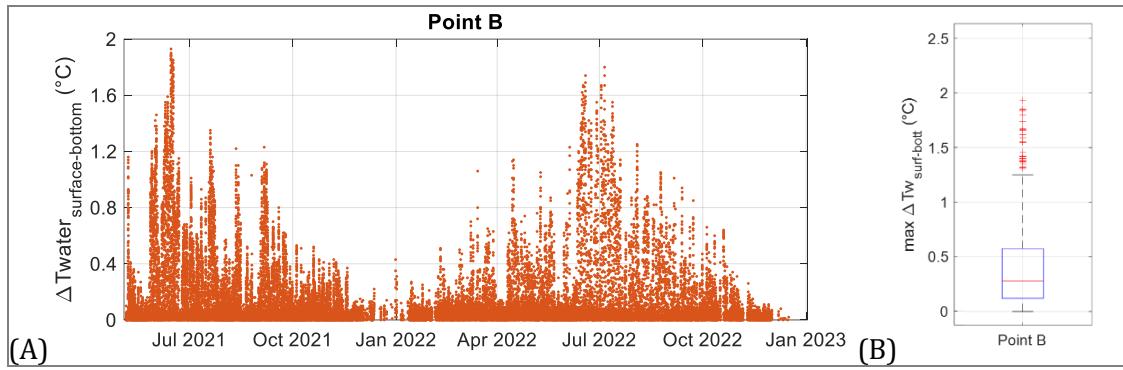


Figure 4.4. (A) Amplitude de la stratification thermique au point B ; (B) Amplitudes maximales journalières de la stratification.

4.2 Modélisation hydro-microbiologique 3D

Dans une première étape, le modèle 3D a été validé avec les données de terrain au point B. Ensuite, la distribution spatio-temporelle des BIF a été simulée.

4.2.1 Modèle hydrodynamique tri-dimensionnel de la Villette

Le modèle hydrodynamique utilisé, TELEMAC-3D, fait partie de la suite logicielle open source TELEMAC-MASCARET. TELEMAC 3D résout les équations de Navier-Stokes à surface libre. Il permet de simuler le transport de traceurs actifs et passifs et peut être couplé avec des modules de qualité de l'eau. Il peut être appliqué pour la modélisation de la qualité microbiologique, le transport de micropolluants, etc... Dans la modélisation du bassin de la Villette avec TELEMAC-3D, le module thermique WAQTEL, qui prend en compte les flux de chaleur entre l'eau et l'atmosphère a été activé (Figure 4.5).

Les données d'entrée (Figure 4.6) comprennent : (1) la géométrie du système, représentée par le maillage (3932 nœuds, 7289 triangles horizontaux de 5m de côté par couche, 7 couches au total) et la bathymétrie (Figure 4.7) ; (2) les conditions aux limites, d'entrée du système en amont (« *inlet* ») et de sortie en aval (« *outlet* ») ; (3) le niveau d'eau en amont ; (4) le débit en aval ; (5) les traceurs passifs d'intérêt en amont (ici, la conductivité ou les BIF) ; (6) la température de l'eau en amont, comme traceur actif et (7) les données météorologiques (vitesse et direction du vent, température de l'air, pression atmosphérique, nébulosité, précipitation et humidité relative). Les variables de sortie sont les vitesses de l'eau dans les trois dimensions, la température de l'eau et les traceurs passifs (conductivité, BIF).

Dans le modèle de la Villette, le niveau d'eau, la température de l'eau et la conductivité mesurés en amont ont été utilisés comme données d'entrée. Le débit en aval a été estimé à partir des mesures de niveau d'eau en amont, avec l'équation de Manning-Strickler. Les données météorologiques sont celles de la station Météo France de Roissy (49.015278 N, 2.534444 E), à 18km au nord-est de la zone de baignade.

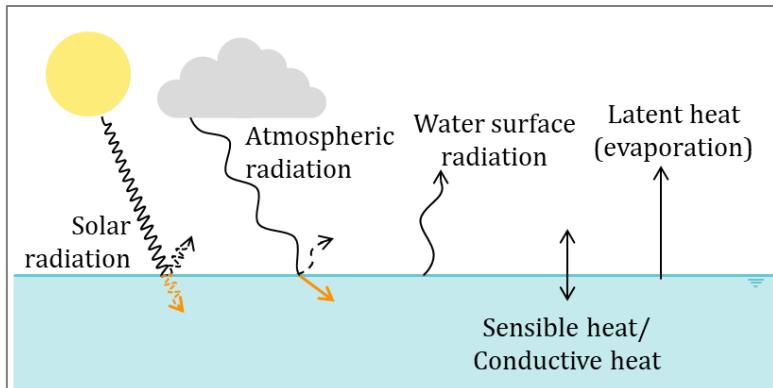


Figure 4.5. Flux de chaleur calculés pour l'échange thermique entre la surface d'eau et l'atmosphère.

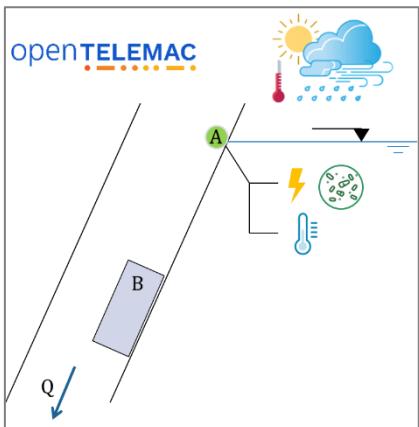


Figure 4.6. variables d'entrée du modèle de la Villette.

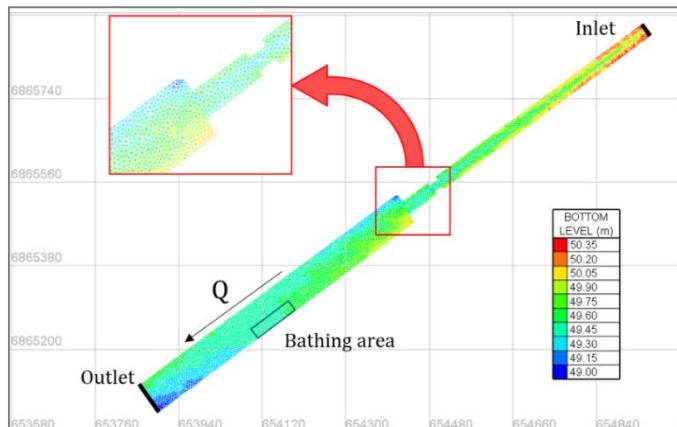


Figure 4.7. Maillage et bathymétrie de la Villette. En noir, les limites amont («*inlet*») et aval («*outlet*»), et la zone de baignade.

4.2.2 Validation du temps de transfert et de la stratification thermique de la colonne d'eau

L'estimation du temps de transfert à partir du décalage des extrêmes locaux de la conductivité mesurée aux points A et B a montré sa variabilité dans le temps (§ 4.1.3). De juin à juillet 2021, le temps de transfert était compris entre 10h et 22h.

Deux simulations ont été faites sur la même période. La première simulation ne tient pas compte des échanges thermiques entre le plan d'eau et l'atmosphère. La conductivité est simulée comme traceur passif. Les temps de transfert obtenus sont très peu variables, compris entre 13h et 16h.

La deuxième simulation prend en compte les échanges thermiques entre le plan d'eau et l'atmosphère. La conductivité est simulée comme traceur passif et la température de l'eau comme traceur actif. Le temps de transfert varie entre 10h et 20h. Ces variations du temps de transfert sont proches de celles estimées à partir des données de terrain (Figure 4.8).

L'estimation plus précise du temps de transfert obtenue en tenant compte des échanges de chaleur entre le plan d'eau et l'atmosphère met en évidence l'influence de la stratification thermique de la colonne d'eau sur le temps de transfert et donc l'importance de la prendre en compte dans un modèle hydrodynamique pour calculer la distribution spatio-temporelle d'une contamination fécale arrivant en amont.

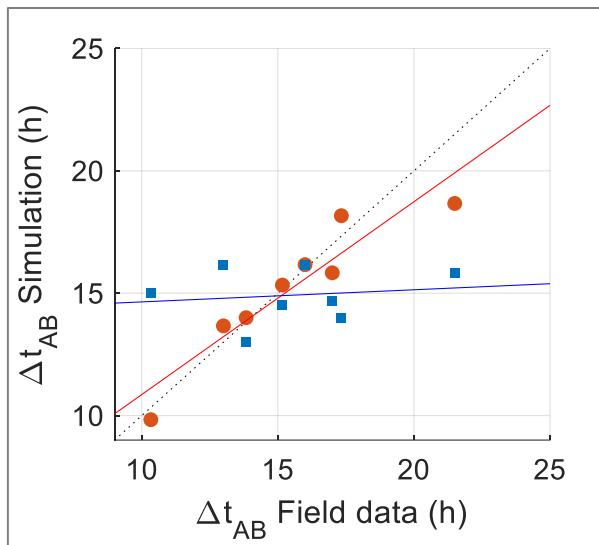


Figure 4.8. Temps de transfert estimé à partir de la conductivité mesurée sur le terrain contre le temps de transfert calculé à partir des résultats de simulation. En bleu, les résultats de la simulation sans échanges thermiques ($R^2=0.02$). En rouge, les résultats avec échanges thermiques ($R^2=0.88$).

Les résultats de modélisation (Figure 4.9) montrent que la stratification de la colonne d'eau pendant la journée et le mélange en fin d'après-midi sont correctement reproduits. L'amplitude simulée de la différence de température entre le fond et la surface du bassin de la Villette est légèrement plus faible que celle mesurée. Néanmoins, une forte influence de la stratification thermique dans le temps de transfert est obtenue dans les simulations.

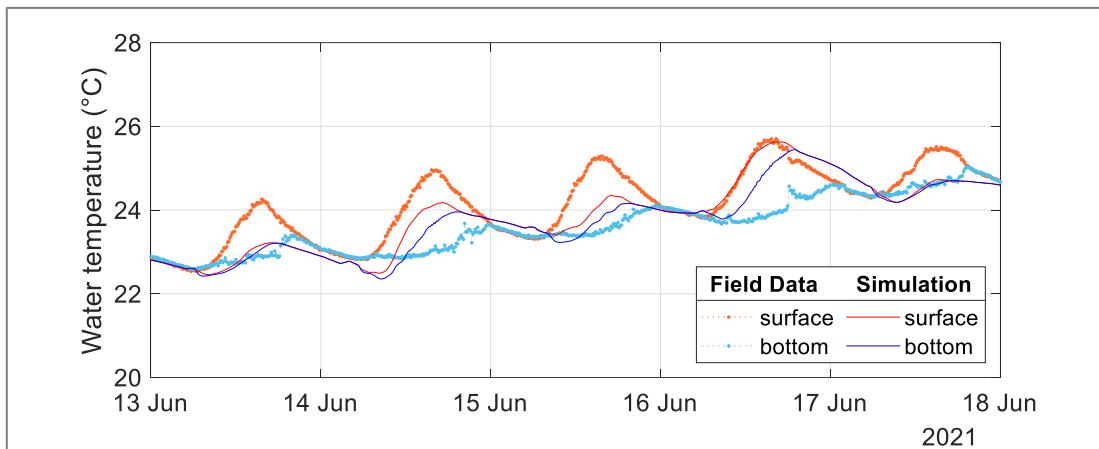


Figure 4.9. Température de l'eau au point B en surface (rouge) et au fond (bleu). En pointillé, les mesures de terrain. En trait continu, les résultats de la simulation.

4.2.3 Distribution spatio-temporelle de *E. coli*

Les conditions sanitaires à la baignade ont été simulée pendant la période du 12 au 24 septembre 2021 pendant laquelle des mesures d'*E. coli* et du proxy d'*E. coli* (composé PARAFAC C6, voir § 4.3.4) étaient disponibles. Un épisode pluvieux survient les 14 et 15 septembre 2021.

Le transfert d'*E. coli* a été correctement évalué : les mesures de terrain sont comprises dans la gamme d'incertitude des résultats de modélisation (Figure 4.10). Au point B, selon les résultats de simulation, le seuil de baignabilité de 900MPN/100mL a été dépassé durant 6 jours, du 16 au 21/09/2021. La baignade devrait ainsi être fermée pendant ces 6 jours et réouverte le 22/09/2021 (Figure 4.11).

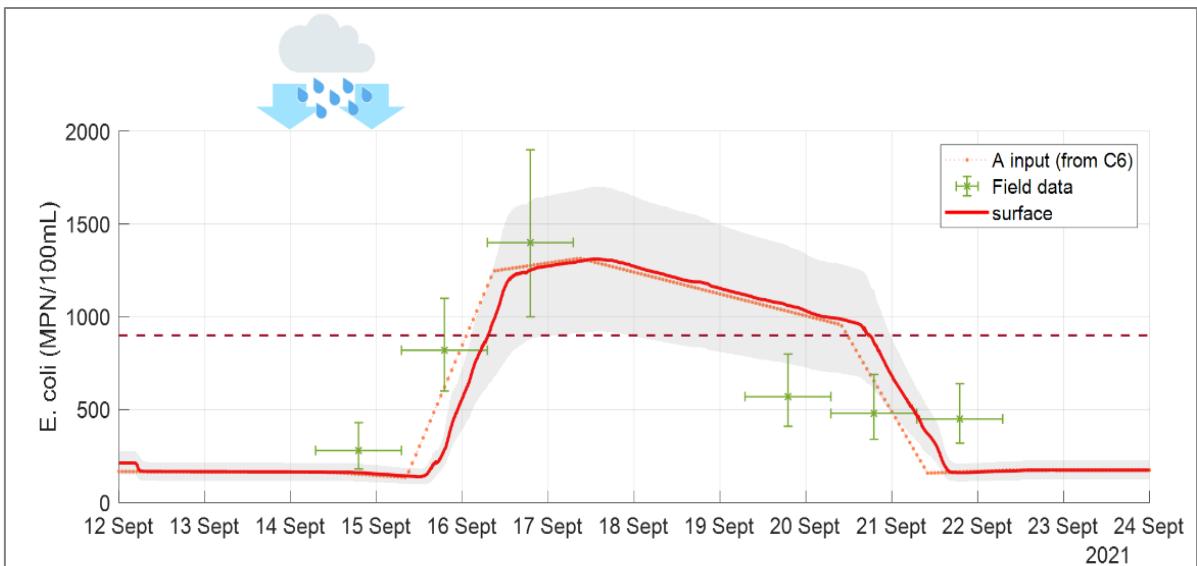


Figure 4.10. Résultats de simulation de *E. coli* au point C (pont de Crimée, sortie du canal et entrée du bassin) en surface (rouge) et intervalle de confiance (gris), valeurs d'entrée au rond-point des canaux (pointillé). Les mesures de terrain de BIF correspondent à une valeur moyenne journalière (vert). Le seuil de baignabilité considéré est de 900 MPN/100mL (ligne pointillée horizontale).

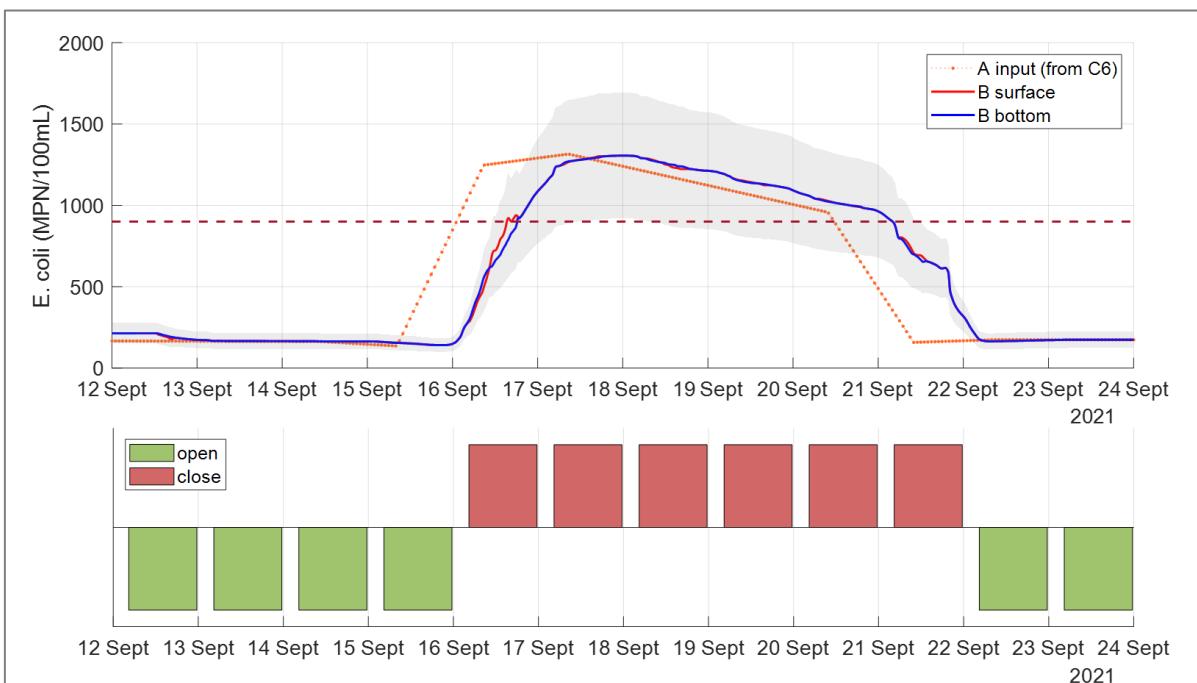


Figure 4.11. Résultats de la simulation d'*E. coli* au point B (zone de baignade) en surface (rouge) et au fond (bleu), intervalle de confiance (gris), données d'entrée au rond-point des canaux (orange pointillé). Le seuil de baignabilité est de 900MPN/100mL (ligne pointillée horizontale). Indication des jours d'ouverture (barres vertes) et de fermeture (barres rouges) de la baignade, selon les résultats de la simulation.

Le 16 septembre 2021, une stratification est observée lors de l'augmentation de la concentration d'*E. coli* au point B. Le seuil de baignabilité est dépassé en surface trois heures avant le fond. En fin de journée, la colonne d'eau est mélangée et les concentrations d'*E. coli* en surface et au fond sont homogènes.

Une hétérogénéité horizontale de la distribution d'*E. coli* est également observée dans le bassin (Figure 4.12) : les concentrations augmentent d'abord en rive gauche.

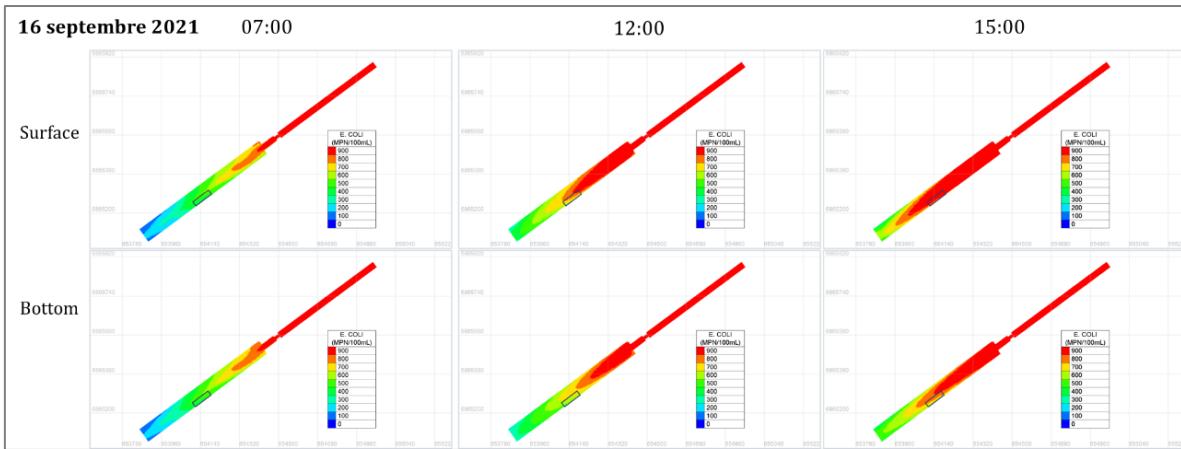


Figure 4.12. Distribution spatio-temporelle de *E. coli* en surface (haut) et au fond (bas) à 7h00 (gauche), 12h00 (milieu) et 15h00 (droite), heures UTC, le 16/09/2021. La position de la zone de baignade est indiquée par un rectangle bleu foncé.

Durant la période du 12 au 24 septembre, le 16 septembre, la colonne d'eau est stratifiée pendant la journée. Dans la zone de baignade, à un même instant, la concentration d'*E. coli* est plus élevée en surface qu'au fond. L'inverse pourrait également se produire. Ces différences spatio-temporelles peuvent expliquer la non-détection d'une contamination dans des échantillons collectés en surface ainsi que des augmentations rapides de la contamination dans la colonne d'eau à la suite d'épisode de mélange.

Le modèle hydrodynamique 3D s'avère utile pour étudier l'impact des conditions hydrométéorologiques sur la distribution spatio-temporelle des contaminants. Combiné avec un proxy de BIF, il est possible de créer un système d'alerte précoce pour aider la décision d'ouverture ou de fermeture de la baignade. Avec cet outil, les conditions sanitaires de la baignade peuvent être estimées et l'exposition des baigneurs aux risques sanitaires peut être atténuée.

4.3 Fluorescence de la matière organique dissoute comme proxy de la contamination fécale

La fluorescence de la matière organique dissoute (MOD) a été explorée pour caractériser des cours d'eau urbains et identifier un indicateur de contamination par des eaux usées et donc un proxy de la contamination fécale.

Ces résultats ont fait l'objet d'un article publié en 2024 : Angelotti de Ponte Rodrigues, N. et al., (2024). Fluorescence spectroscopy for tracking microbiological contamination in urban waterbodies. Frontiers in Water, 6.

<https://doi.org/10.3389/frwa.2024.1358483>

4.3.1 Sites d'échantillonnage

Afin de prendre en considération la diversité des eaux urbaines analysées et d'identifier une signature des rejets de temps de pluie, la fluorescence de la MOD a été analysée sur des échantillons collectés à la Villette mais aussi en d'autres sites du bassin versant de la Marne en région parisienne. Les échantillons proviennent des points A, B et C à la Villette ; de 19 points d'échantillonnage dans la rivière Marne (18 points SMV et 1 point VGA), deux sites de rejets d'eaux pluviales (points SO-N et SO-S) et un effluent de sortie de station d'épuration (STEP, point WWTP-O) (Figure 4.13).

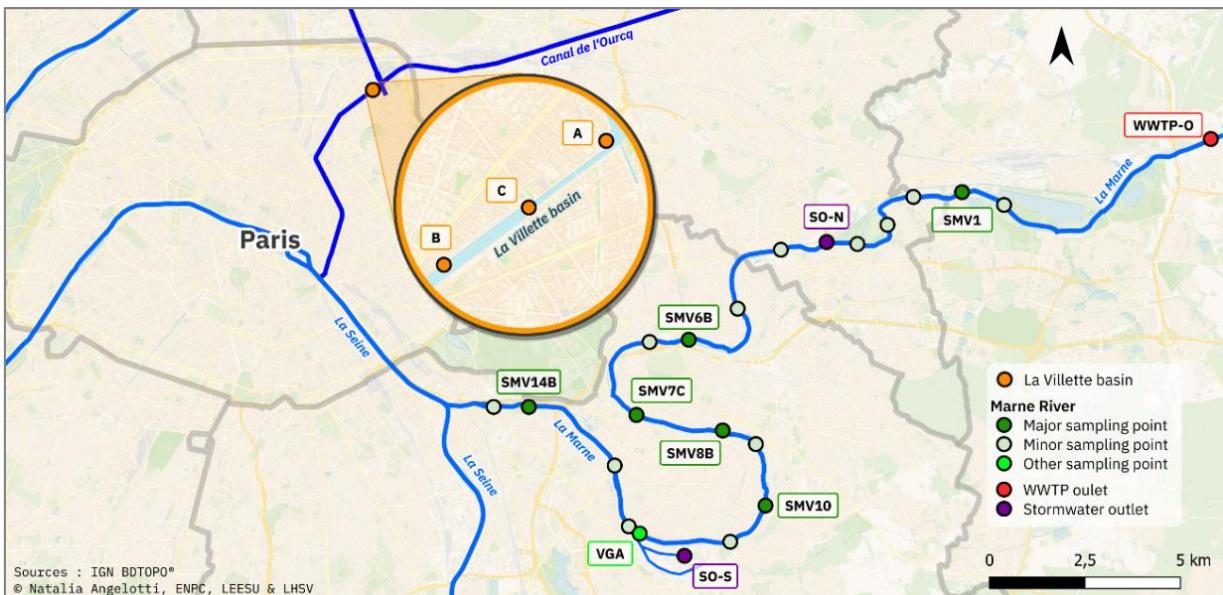


Figure 4.13. Points d'échantillonnage : la Villette A, B et C (orange), la Marne SMV (en vert foncé, fréquence d'échantillonnage plus élevée, et en gris, fréquence d'échantillonnage plus faible) et VGA (vert clair), rejets pluviaux SO-N et SO-S (violet) et effluent de STEP WWTP-O (rouge).

4.3.2 Acquisition des données

4.3.2.1 Fluorescence de la matière organique dissoute

Deux types d'échantillonnage ont été réalisés : instantané et intégré sur 24h. Les échantillons instantanés ont été collectés manuellement à des dates préétablies, aux points A ($n=85$), B ($n=85$) et C ($n=5$) de la Villette et aux points SMV ($n=189$) de la Marne.

Les échantillons intégrés ont été prélevés par un préleveur automatique (HACH Buhler 2000). 24 échantillons ont été collectés à un pas de temps de 1h et mélangés manuellement pour obtenir un échantillon moyen sur 24h. Les échantillons intégrés ont été collectés aux points C ($n=10$) de la Villette, VGA ($n=18$) de la Marne, SO-N ($n=9$), SO-S ($n=8$) et WWTP-O ($n=5$).

Les échantillons ont été collectés par temps sec et par temps de pluie. Le temps de pluie est défini comme un épisode de pluie supérieur à 2 mm/jour et les 3 jours qui le suivent.

Pour éviter les interférences sur les mesures de fluorescence dues à la turbidité (Bedell *et al.*, 2022), les échantillons des points SO-N et SO-S dont les concentrations en matière en suspension étaient élevées, ont été filtrés (filtres GFF Whatman® 0,45 µm). De plus, les échantillons des points SO-N, SO-S et WWTP-O ont été dilués avec de l'eau ultrapure avec un facteur de dilution de 1/5.

Les mesures de fluorescence de tous les échantillons ont été effectuées sur un spectrophotomètre de fluorescence Cary Eclipse (Agilent Technologies), dans les longueurs d'onde UV (excitation : [200-450] nm ; émission : [250-550] nm). L'absorbance a été mesurée avec un spectrophotomètre Lambda 35 (PerkinElmer), de 200 à 750 nm.

La méthode PARAFAC a été utilisée pour identifier les composés des échantillons analysés. PARAFAC (« PARAllel FACTor analysis ») est un outil statistique qui permet de décomposer un ensemble de matrices de données EEM en composés indépendants et distincts qui sont ensuite combinés pour correspondre à l'ensemble de données original (Murphy *et al.*, 2013).

Le traitement des spectres de la matrice d'excitation-émission (EEM), la création et la validation du modèle PARAFAC ont été effectué conformément à Murphy *et al.* (2013), à

l'aide de l'outil drEEM pour MATLAB® R2022b (MathWorks®, USA). L'absorbance a été utilisée pour la correction de l'effet de filtre interne (Parker et Barnes, 1957). Les valeurs ont été normalisées en unités Raman (RU) conformément à Lawaetz et Stedmon (2009).

Les composés PARAFAC ont été identifiés selon leur type de fluorescence (humique ou protéique). Ils ont été comparés avec les fluorophores de référence (pics A, C, M et T) et les composés de la base de données OpenFluor (<http://openfluor.org>) (Murphy *et al.*, 2014). Le type de fluorescence est identifiée selon la localisation du composé dans la matrice EEM (Figure 4.14-A) (Sciscenko *et al.*, 2022).

En plus des composés, les indices biologique (BIX, Equation 1) et d'humification (HIX, Equation 2) ont été calculés et utilisés pour décrire la composition de la MOD (Figure 4.14-B).

$$BIX_{ex\ 310} = \frac{I_{em\ 380}}{I_{em\ 430}} \quad (2)$$

$$HIX_{ex\ 254} = \frac{\sum(I_{em\ 435 \rightarrow 480})}{\sum(I_{em\ 300 \rightarrow 345}) + \sum(I_{em\ 435 \rightarrow 480})} \quad (3)$$

Avec

$I_{em\ 380}$ et $I_{em\ 430}$, respectivement, les intensités de fluorescence aux longueurs d'onde d'émission 380 nm et 430 nm, à la longueur d'onde d'excitation 310 nm ;

$\sum(I_{em\ 435 \rightarrow 480})$ la somme des intensités de fluorescence entre 435 nm et 480 nm d'émission et $\sum(I_{em\ 300 \rightarrow 345})$ la somme des intensités de fluorescence entre 300 nm et 345 nm d'émission, à la longueur d'onde d'excitation 254 nm.

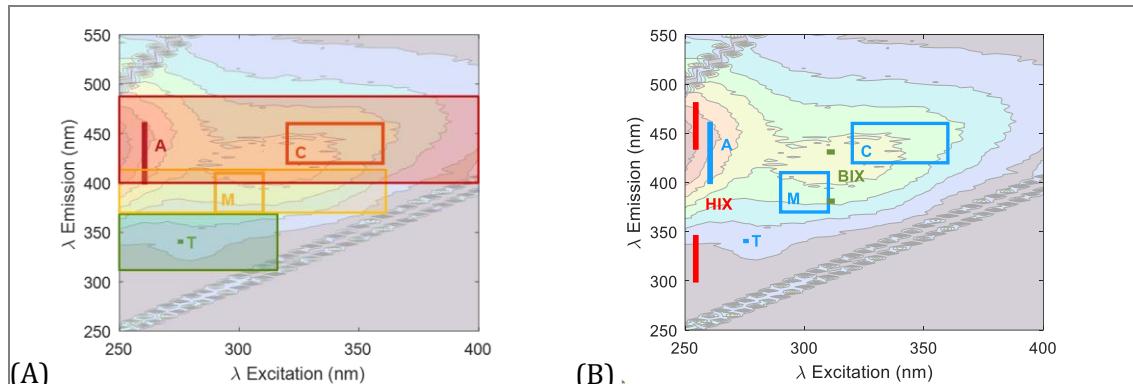


Figure 4.14. Matrice d'excitation-émission (EEM) typique. La localisation des pics de fluorescence et les fluorescences utilisées pour le calcul des indices sont représentées en couleurs : (A) en rouge, la zone de fluorescence type humique terrestre, avec les pics A et C ; en jaune, la zone de type humique microbienne, avec le pic M ; en vert, la zone de type protéique, avec le pic T. Adaptée de Sciscenko *et al.* (2022). (B) HIX en rouge, BIX en vert.

4.3.3 Indicateurs de fluorescence

Les caractéristiques de l'origine de la MOD ont été associées à des gammes de valeur de HIX et BIX par Huguet *et al.* (2009). Cette classification s'étend d'une prédominante activité biologique (faible HIX, BIX élevé) à une MOD d'origine terrestre (HIX élevé, faible BIX). Dans notre étude, les définitions des deux indicateurs ont été combinées pour la caractérisation des eaux échantillonnées.

Les couples de valeurs de HIX et BIX permettent de distinguer trois groupes dans les cours d'eau échantillonnés : (1) les cours d'eau, avec les échantillons de la Villette et de la Marne ;

(2) l'effluent de STEP, avec les échantillons de WWTP-O ; et (3) les rejets pluviaux, avec les échantillons de SO-N et SO-S (Figure 4.15).

Les couples de valeurs HIX et BIX permettent ainsi de caractériser les différents types d'eau urbaines, notamment d'identifier une signature spécifique des rejets pluviaux (SO-N et SO-S).

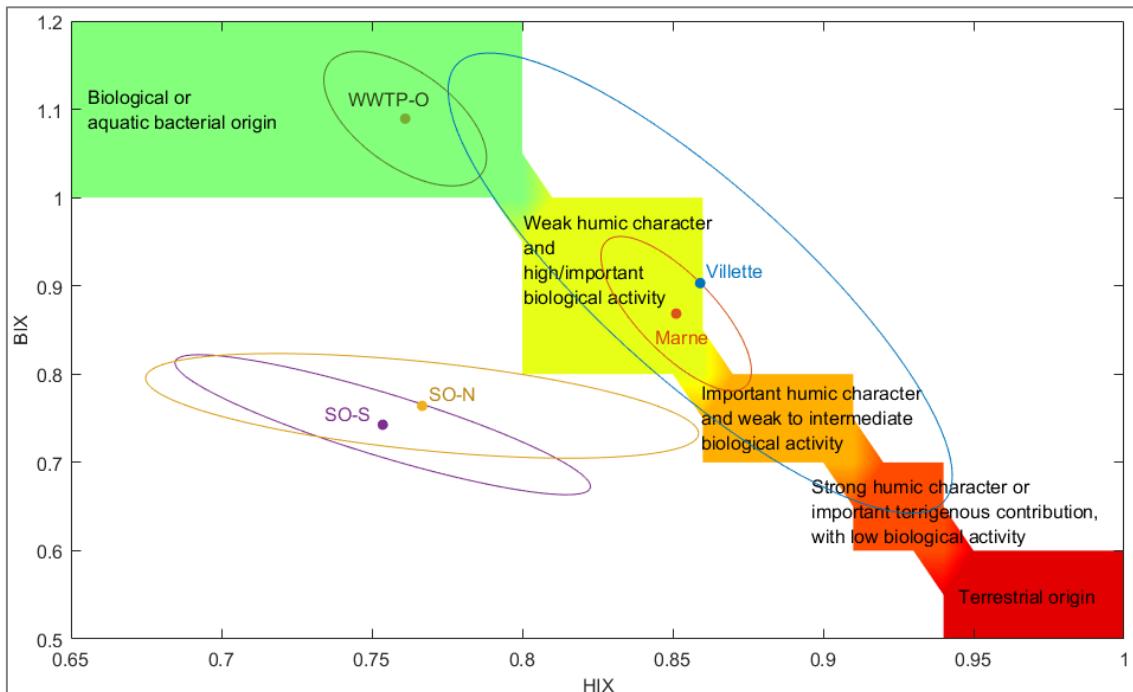


Figure 4.15. Caractéristiques de l'origine de la MOD associées aux valeurs de HIX et BIX selon Huguet *et al.* (2009). Moyenne (points) et écart-type (ellipses) des sites échantillonnés.

4.3.4 Composés PARAFAC

Le modèle PARAFAC a été créé avec les matrices EEM de tous les échantillons collectés ($n=414$). Un modèle avec 7 composés (C1-C7) a été validé : quatre composés de type humique terrestre (C1, C2, C3, C5), un composé de type humique (C4) de poids moléculaire plus léger que le terrestre (nommé humique « léger »), et deux composés de type protéique (C6 et C7), dont un de type tryptophane (C6), similaire au pic T (Figure 4.16).

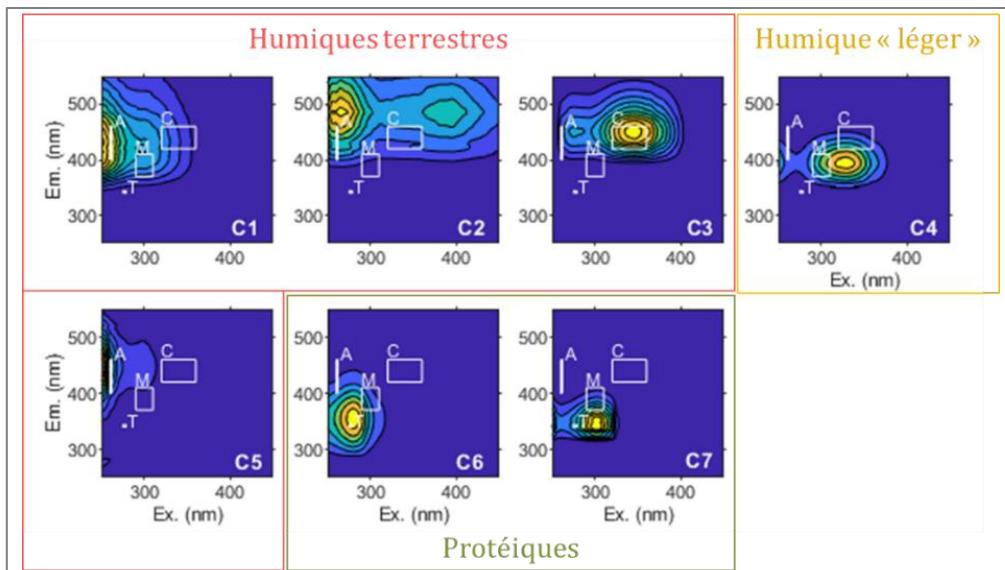


Figure 4.16. Composés PARAFAC groupés par type : humique terrestre, humique « léger » et protéique. Les pics A, C, M et T sont indiqués comme référence.

Pour étudier la composition générale de la MOD fluorescente de chaque site, la proportion relative de chaque composé a été calculée (Figure 4.17). Les composés protéiques sont plus présents dans les rejets pluviaux et l’effluent de STEP que dans la Villette et la Marne, notamment le C6. Cela indique que C6 est une potentielle signature de contamination par des eaux usées.

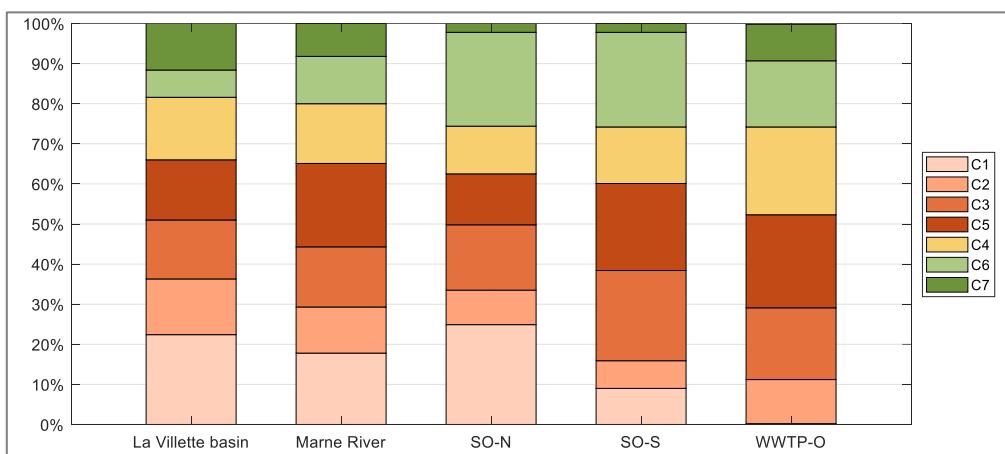


Figure 4.17. Proportion relative des composés PARAFAC par site, avec les composés de type humique terrestre en nuances de rouge, le composé humique « léger » en jaune et les composés de type protéique en nuances de vert.

4.3.5 Impact des épisodes pluvieux sur la fluorescence de la matière organique à la Villette

Dans des cours d'eau urbains, les épisodes pluvieux sont généralement à l'origine de la contamination fécale. À la Villette, la période d'échantillonnage s'étend sur plus de 2 ans (octobre 2020 à mars 2023) et couvre une gamme d'épisodes pluvieux plus importante que pour la Marne, échantillonnée seulement pendant l'été 2022. Ainsi, l'impact des épisodes pluvieux sur la MOD fluorescente a été étudié uniquement à la Villette.

Les proportions relatives des composés par temps sec et par temps de pluie ont été comparées statistiquement (test de Kruskal-Wallis). Les composés protéiques C6 et C7 sont significativement plus importants par temps de pluie que par temps sec. Cela peut indiquer une augmentation de la charge microbienne après les épisodes pluvieux et renforce le

potentiel d'utiliser C6 comme indicateur d'une augmentation de la contamination fécale dans le milieu.

4.3.6 Estimation d'*E. coli* d'après la fluorescence de la MOD

4.3.6.1 Mesures des bactéries indicatrices fécales

Les mesures d'*E. coli* et des entérocoques intestinaux (IE) ont été réalisées dans les échantillons intégrés de la Villette point C (n=10), la Marne point VGA (n=18), SO-N (n=9), SO-S (n=8) et WWTP-O (n=5), dans un délai de 8h, au LEESU (UPEC).

Les BIF ont été mesurés dans les 50 échantillons intégrés selon les méthodes ISO de référence (ISO 9308-3, 1998; ISO 7899-1, 1998). Les résultats sont exprimés en nombre le plus probable par 100 mL (MPN/100mL).

4.3.6.2 Fluorescence de la MOD et mesures des bactéries indicatrices fécales

Les données de BIF ont été obtenues pour les échantillons intégrés (n=50), incluant un suivi par temps de pluie. Une relation entre les logarithmes décimaux de C6 et *E. coli* a été établie. La relation obtenue entre C6 et *E. coli* est significative ($R^2=0,72$, $p<0,001$, Figure 4.18).

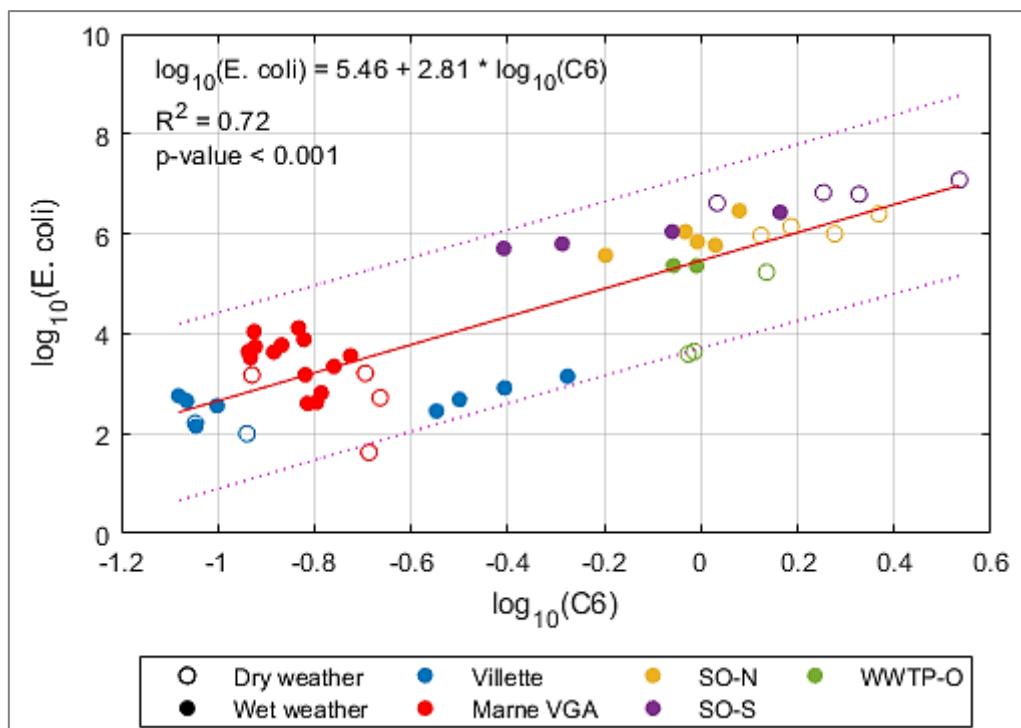


Figure 4.18. Relation linéaire entre $\log_{10}(C6)$ et $\log_{10}(E. coli)$ (n=50).

Pour valider cette relation, les données d'échantillons supplémentaires collectés dans la Marne, au point IMP (Figure 4.19), ont été utilisées. Pour obtenir les composants C1 à C7, la matrice de fluorescence de chaque nouvel échantillon a été projetée selon le modèle PARAFAC présenté antérieurement (§4.3.4) et les intensités de fluorescence des composés C1 à C7 ont été obtenues. Les valeurs de C6 ont été appliquées dans la relation pour estimer *E. coli*. Les valeurs de C6 et *E. coli* ont été superposées dans la relation entre C6 et *E. coli* existante (

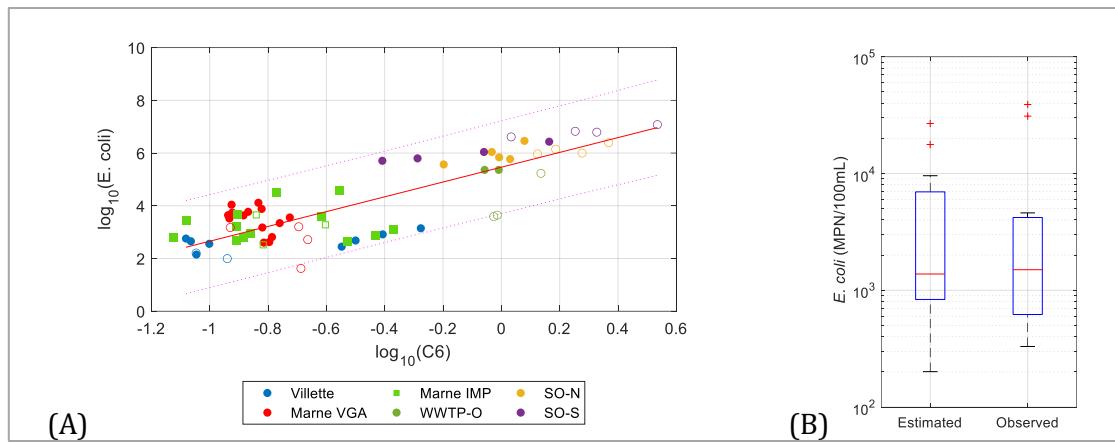


Figure 4.20-A). Les échantillons supplémentaires sont dans l'intervalle de confiance de la relation. La distribution entre les valeurs estimées à partir de la relation et observées sont proches (

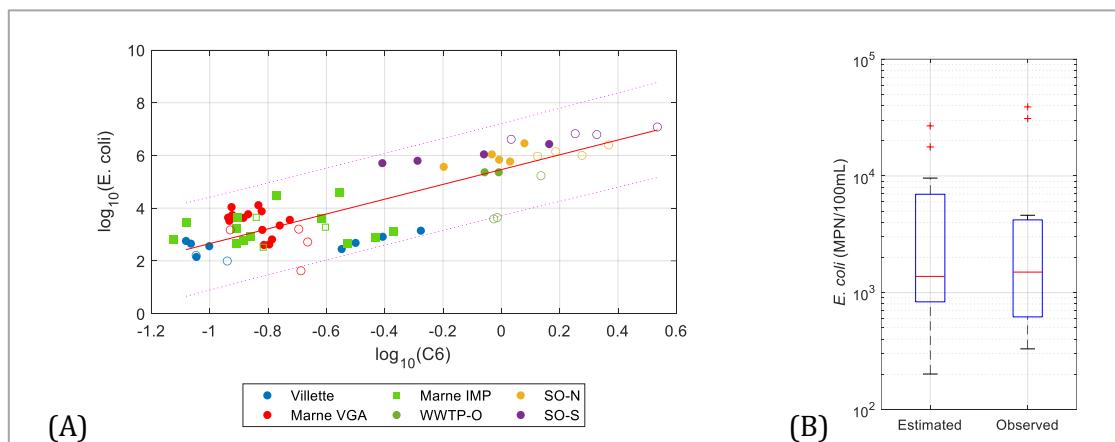


Figure 4.20-B).

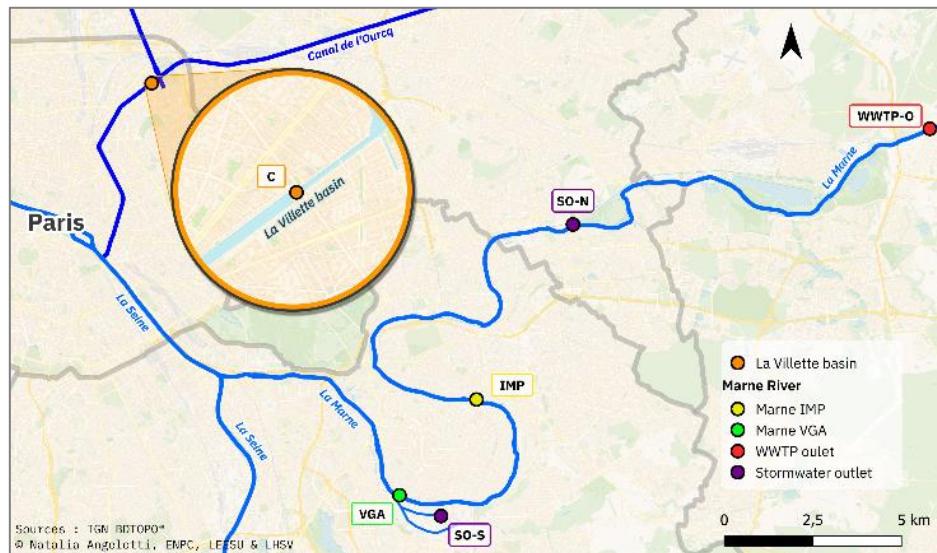


Figure 4.19. Sites d'échantillonnage pour la mesure des BIF, avec le site supplémentaire dans la Marne, point IMP (en jaune).

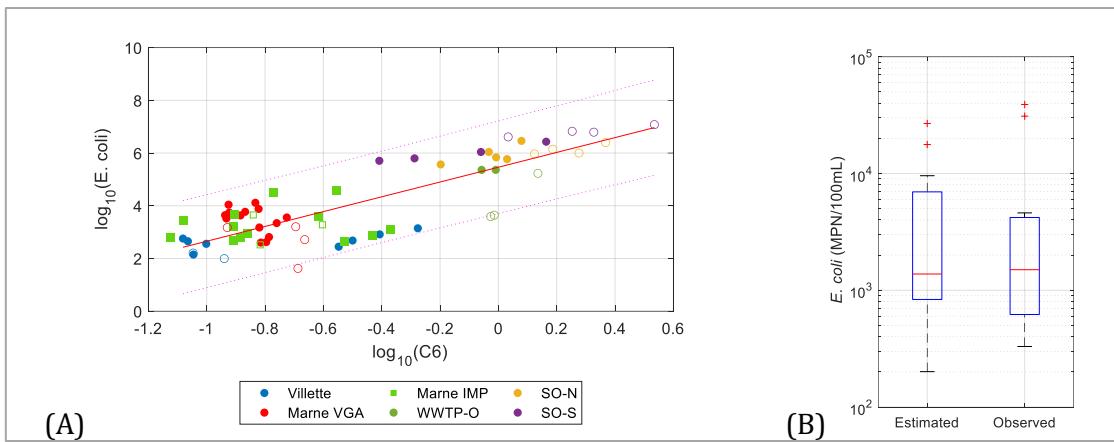


Figure 4.20. (A) Relation entre C6 et *E. coli* avec les valeurs du point IMP (carrés verts). Les symboles pleins représentent le temps de pluie et les symboles vides, le temps sec. (B) Distribution des valeurs de *E. coli* estimées à partir des valeurs de C6 et observées ($n=16$).

*Les résultats suggèrent que le composé protéique C6, de fluorescence type tryptophane, est un potentiel proxy d'*E. coli*. Sa mesure permettrait une rapide détection de l'arrivée d'une contamination fécale, en temps quasi-réel, sans besoin de réactifs. Ce composé peut être un indicateur d'une contamination par des eaux usées et donc d'une potentielle contamination fécale. Il peut servir d'outil d'alerte précoce pour cibler des mesures des BIF plus précises. In situ, il peut être un support pour la gestion de la qualité microbiologique de l'eau.*

5 Conclusion et perspectives

Pour estimer les conditions sanitaires dans une zone de baignade, deux aspects doivent être considérés : le temps de transfert entre le point de détection de la contamination fécale en amont et l'arrivée à la baignade, et le temps de réponse pour l'obtention des BIF.

La fluorescence de la MOD a été explorée pour obtenir avec un faible temps de réponse un indicateur de contamination fécale. Un composé de fluorescence de type protéique (C6, similaire au pic T) a été identifié. Il s'est montré lié directement avec *E. coli*. La mesure de ce composé permettrait la détection rapide d'une augmentation du niveau des BIF dans le canal. Il serait possible d'installer *in situ* un capteur de mesure dans la fenêtre de longueurs d'onde d'excitation-émission définie, pour un suivi à fréquence élevée. Cet outil pourrait détecter une augmentation de la contamination microbiologique et cibler des échantillonnages pour des analyses plus précises en laboratoire.

L'installation d'un système de mesures en continu a permis de mieux comprendre le fonctionnement hydrodynamique et thermique de la Villette, notamment le transit d'un traceur passif (la conductivité) entre amont et aval et l'évolution de la température de l'eau dans la colonne d'eau. A la Villette, grâce à ce système, la variation du temps de transfert et la stratification thermique journalière avec un mélange quotidien dans la soirée, ont été identifiés et quantifiés. A long terme, le système de mesures installé à la Villette permettrait d'ajouter d'autres capteurs pour évaluer l'impact des changements climatiques et des travaux d'assainissement.

L'application d'un modèle hydrodynamique, TELEMAC 3D, qui considère les échanges thermiques avec l'atmosphère a permis un calcul précis du temps de transfert entre le point de surveillance à l'amont et la zone de baignade. Alimenté par les mesures en amont en temps réel, il peut servir comme un outil de prévision à quelques heures. Il serait également possible d'appliquer le modèle pour une prévision à un horizon court de 24 à 48 heures, en

utilisant les prévisions météorologiques et une estimation de la température de l'eau et niveau d'eau en amont selon la série historique des données.

La pertinence du modèle hydrodynamique 3D pour le calcul du transport des contaminants et l'estimation des conditions sanitaires de la baignade a été testée et validée. Le modèle a mis en évidence l'hétérogénéité de la distribution spatio-temporelle des BIF et l'importance de bien caractériser la variation de débit et la stratification de la colonne d'eau. Le modèle permet de calculer quand et comment la contamination fécale arrivera à la baignade et pour combien de temps elle restera dans la zone de baignade.

La combinaison entre le modèle hydrodynamique et des mesures à fréquence élevée permettrait d'avoir une station de surveillance pour la prise de décision concernant l'ouverture ou la fermeture de la baignade et ainsi d'atténuer les risques sanitaires pour les baigneurs. Enfin, le modèle 3D peut être un outil pour cibler quand et où faire des mesures pour une énumération de BIF plus précise.

Remerciements

Cette thèse doctorale a été conduite dans le cadre de l'Observatoire des Polluants Urbains de la région parisienne (OPUR), en cotutelle entre le Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU/ENPC) et le Laboratoire d'Hydraulique Saint Venant (LHSV) de l'École des Ponts ParisTech. Elle s'inscrit également dans le cadre du projet européen FORBATH (Eurostars Nous sommes reconnaissants à l'Ecole des Ponts, pour l'attribution d'une allocation doctorale.

Nous remercions le Service des Canaux de la Ville de Paris et le Syndicat Marne Vive pour les échanges et le support sur le terrain, et Marin d'Eau Douce, pour le support logistique de terrain.

Merci à Philippe Dubois (LEESU/ENPC), pour sa contribution au développement et l'installation des systèmes de mesure à fréquence élevée, à Mohamed Saad (LEESU/ENPC), pour son aide dans les analyses au laboratoire et sur le terrain, à Arthur Guillot-Le Goff (doctorant LEESU/LHSV), pour son rôle dans le fonctionnement des équipements de terrain, l'analyse des données et la modélisation hydrodynamique depuis son stage de Master. Nous remercions Françoise Lucas, Claire Thériat et Manel Naloufi (LEESU/UPEC) pour leur contribution sur le terrain et les analyses microbiologiques au laboratoire.

Enfin, nous remercions les stagiaires qui ont contribué à l'avancement de cette thèse : les étudiants brésiliens de l'IME : Fernando Bezerra, Helena Moura, Maria Júlia Medeiros,, Lorena Araújo, Romero Lacerda, Felipe Leitão, Arthur Costa Cavalcante et de l'UFMG : Amanda Tolentino et Ana Carolina Pires.

Bibliographie

- Angelescu, D.E., Huynh, V., Hausot, A., Yalkin, G., Plet, V., Mouchel, J.-M., Guérin-Rechdaoui, S., Azimi, S., Rocher, V., 2019. Autonomous system for rapid field quantification of *Escherichia coli* in surface waters. *J Appl Microbiol* 126, 332–343. <https://doi.org/10.1111/jam.14066>
- Angelotti de Ponte Rodrigues, N., Carmignani, R., Vinçon-Leite, B., 2024. Baignade en eau libre : Surveillance et modélisation hydrodynamique pour l'évaluation des conditions sanitaires (OPUR). Ecole des Ponts ParisTech, Paris, France.
- Baker, A., Cumberland, S.A., Bradley, C., Buckley, C., Bridgeman, J., 2015. To what extent can portable fluorescence spectroscopy be used in the real-time assessment of microbial water quality? *Science of The Total Environment* 532, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.114>
- Batista-Andrade, J.A., Diaz, E., Iglesias Vega, D., Hain, E., Rose, M.R., Blaney, L., 2023. Spatiotemporal analysis of fluorescent dissolved organic matter to identify the impacts of failing sewer infrastructure in urban streams. *Water Research* 229, 119521. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119521>
- Bedell, E., Harmon, O., Fankhauser, K., Shivers, Z., Thomas, E., 2022. A continuous, in-situ, near-time fluorescence sensor coupled with a machine learning model for detection of fecal contamination risk in drinking water: Design, characterization and field validation. *Water Research* 220, 118644. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118644>
- Bedell, E., Sharpe, T., Purvis, T., Brown, J., Thomas, E., 2020. Demonstration of Tryptophan-Like Fluorescence Sensor Concepts for Fecal Exposure Detection in Drinking Water in Remote and Resource Constrained Settings. *Sustainability* 12, 3768. <https://doi.org/10.3390/su12093768>
- Burnet, J.-B., Dinh, Q.T., Imbeault, S., Servais, P., Dorner, S., Prévost, M., 2019. Autonomous online measurement of β-D-glucuronidase activity in surface water: is it suitable for rapid *E. coli* monitoring? *Water Research* 152, 241–250. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.060>
- Chen, H., Liao, Z., Gu, X., Xie, J., Li, H., Zhang, J., 2017. Anthropogenic Influences of Paved Runoff and Sanitary Sewage on the Dissolved Organic Matter Quality of Wet Weather Overflows: An Excitation–Emission Matrix Parallel Factor Analysis Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 51, 1157–1167. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03727>
- Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(95\)00062-3](https://doi.org/10.1016/0304-4203(95)00062-3)
- Cumberland, S., Bridgeman, J., Baker, A., Sterling, M., Ward, D., 2012. Fluorescence spectroscopy as a tool for determining microbial quality in potable water applications. *Environ. Technol.* 33, 687–693. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.588401>
- Demeter, K., Burnet, J.-B., Stadler, P., Kirschner, A., Zessner, M., Farnleitner, A.H., 2020. Automated online monitoring of fecal pollution in water by enzymatic methods. *Current Opinion in Environmental Science & Health* 16, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2020.03.002>
- EU, 2006. Directive 2006/7/EC of the European Parliament and of the Council of 15 February 2006 concerning the management of bathing water quality and repealing Directive 76/160/EEC.
- Fellman, J.B., Hood, E., Spencer, R.G.M., 2010. Fluorescence spectroscopy opens new windows into dissolved organic matter dynamics in freshwater ecosystems: A review. *Limnology and Oceanography* 55, 2452–2462. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.6.2452>
- Frank, S., Goeppert, N., Goldscheider, N., 2018. Fluorescence-based multi-parameter approach to characterize dynamics of organic carbon, faecal bacteria and particles at alpine karst springs. *Science of The Total Environment* 615, 1446–1459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.095>

- Huguet, A., Vacher, L., Relexans, S., Saubusse, S., Froidefond, J.M., Parlanti, E., 2009. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary. *Organic Geochemistry* 40, 706–719. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.03.002>
- IPCC, I.P. on C.C., 2023. Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 1st ed. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>
- ISO, 1998a. ISO 9308-3:1998 - Water quality — Detection and enumeration of *Escherichia coli* and coliform bacteria — Part 3: Miniaturized method (Most Probable Number) for the detection and enumeration of *E. coli* in surface and waste water [WWW Document]. ISO. URL <https://www.iso.org/cms/render/live/en/sites/isoorg/contents/data/standard/02/08/20878.html> (accessed 6.15.20).
- ISO, 1998b. ISO 7899-1:1998 - Water quality — Detection and enumeration of intestinal enterococci — Part 1: Miniaturized method (Most Probable Number) for surface and waste water [WWW Document]. URL <https://www.iso.org/standard/14852.html> (accessed 2.22.22).
- Lawaetz, A.J., Stedmon, C.A., 2009. Fluorescence Intensity Calibration Using the Raman Scatter Peak of Water. *Appl Spectrosc* 63, 936–940. <https://doi.org/10.1366/000370209788964548>
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Graeber, D., Bro, R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. *PARAFAC. Anal. Methods* 5, 6557. <https://doi.org/10.1039/c3ay41160e>
- Murphy, K.R., Stedmon, C.A., Wenig, P., Bro, R., 2014. OpenFluor— an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment. *Anal. Methods* 6, 658–661. <https://doi.org/10.1039/C3AY41935E>
- Nowicki, S., Lapworth, D.J., Ward, J.S.T., Thomson, P., Charles, K., 2019. Tryptophan-like fluorescence as a measure of microbial contamination risk in groundwater. *Science of The Total Environment* 646, 782–791. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.274>
- Ohno, T., 2002. Fluorescence Inner-Filtering Correction for Determining the Humification Index of Dissolved Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* 36, 742–746. <https://doi.org/10.1021/es0155276>
- Parker, C.A., Barnes, W.J., 1957. Some experiments with spectrofluorimeters and filter fluorimeters. *Analyst* 82, 606–618. <https://doi.org/10.1039/AN9578200606>
- Parlanti, E., Wörz, K., Geoffroy, L., Lamotte, M., 2000. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. *Organic Geochemistry* 31, 1765–1781. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(00\)00124-8](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(00)00124-8)
- Sciscenko, I., Arques, A., Micó, P., Mora, M., García-Ballesteros, S., 2022. Emerging applications of EEM-PARAFAC for water treatment: a concise review. *Chemical Engineering Journal Advances* 10, 100286. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100286>
- Sorensen, J.P.R., Lapworth, D.J., Marchant, B.P., Nkhuwa, D.C.W., Pedley, S., Stuart, M.E., Bell, R.A., Chirwa, M., Kabika, J., Liemisa, M., Chibesa, M., 2015. In-situ tryptophan-like fluorescence: A real-time indicator of faecal contamination in drinking water supplies. *Water Research* 81, 38–46. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.035>
- Stedmon, C.A., Bro, R., 2008. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial. *Limnology and Oceanography: Methods* 6, 572–579. <https://doi.org/10.4319/lom.2008.6.572>
- WHO, 2003. Guidelines for safe recreational water environments. Volume 1, Coastal and fresh waters. World Health Organization.