



HAL
open science

Synthèse bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométriques pour la caractérisation in situ de la matière organique

M. Masson

► **To cite this version:**

M. Masson. Synthèse bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométriques pour la caractérisation in situ de la matière organique. [Rapport de recherche] irstea. 2016, pp.19. hal-02605329

HAL Id: hal-02605329

<https://hal.inrae.fr/hal-02605329>

Submitted on 16 May 2020

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

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

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA FAISABILITE DES SONDES SPECTROPHOTOMETRIQUES POUR LA CARACTERISATION IN SITU DE LA MATIERE ORGANIQUE

**Méthodes et technologies innovantes
Capteurs en ligne, mesures in situ**

M. Masson
Mai 2016

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015, Action G («Méthodes et technologies innovantes») dans le cadre du partenariat ONEMA-Irstea 2015, au titre de l'action 78 « Méthodes et technologies innovantes ».

Auteur :

Matthieu Masson
IRSTEA
matthieu.masson@irstea.fr

Vérification du document :

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Catherine Berho
BRGM
c.berho@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, ONEMA-DAST, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Marina Coquery, Irstea, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : Matthieu Masson - Synthèse bibliographique sur la faisabilité des sondes spectrophotométriques pour la caractérisation in situ de la matière organique - Rapport AQUAREF 2015 - 20 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	7
2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES SONDES SPECTROPHOTOMETRIQUES UV-VISIBLE	8
2.1. Théorie de la spectrophotométrie UV-visible	8
2.2. Du laboratoire au terrain : la mesure in situ	9
3. EXPLOITATION DES DONNEES ISSUES DE LA SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE IN SITU	10
3.1. Méthodes classiques de comparaisons directes de spectres	10
3.2. Exploitation des spectres pour quantifier la MO : implémentation dans les sondes commercialisées	11
4. METHODES DE TRAITEMENT DES SPECTRES POUR OBTENIR DES INFORMATIONS SUR LA NATURE ET LA QUALITE DE LA MO	13
4.1. Indice SUVA	13
4.2. Rapports d'absorbances mesurées à deux longueurs d'onde	14
4.2.1. Rapport d'absorbances 250/365 nm	14
4.2.2. Rapport d'absorbances 465/665 nm	14
4.3. Utilisation des pentes spectrales	14
4.4. Fractionnement des eaux	15
4.5. Caractérisation spectrophotométriques des types d'eau	15
5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES	16

RESUME

Afin d'améliorer la qualité de l'évaluation de l'état chimique des eaux, des méthodes alternatives aux méthodes de prélèvement et d'analyses classiques se développent. Parmi ces techniques alternatives, les systèmes spectrophotométriques UV-visible, permettant les mesures in situ et en continu, sont de plus en plus utilisés. Actuellement, les systèmes commerciaux sont utilisés dans différents domaines d'application (production eau potable, traitement des eaux usées, surveillance des eaux de surface) pour mesurer de façon fiable différents paramètres comme les nitrates, la demande chimique en oxygène ou le carbone organique. En plus de quantifier la matière organique (MO), les spectres UV-visible acquis par les spectrophotomètres peuvent contribuer à caractériser qualitativement la MO. Ce type d'informations peut servir pour améliorer ou ajuster les procédés de traitement des eaux usées ou améliorer les connaissances du rôle de la MO dans le devenir et la biodisponibilité des polluants. Ce rapport présente différentes méthodes d'exploitation des spectres UV-visible permettant de caractériser quantitativement et qualitativement la MO : comparaisons directes de spectres, méthodes commerciales de quantification (déconvolution, méthodes chimiométriques), rapports d'absorbance, exploitation des pentes spectrales, caractérisation globale par déconvolution. Ces méthodes permettent d'avoir des informations qualitatives globales sur la nature, l'origine et les caractéristiques physico-chimiques de la MO comme le degré d'aromaticité, le poids moléculaire, le degré d'humification et de maturité. L'utilisation de ces méthodes sur des échantillons bruts avant et après décantation de particules permet de caractériser plus précisément la nature de la MO dissoute, colloïdale et particulaire. Cette synthèse bibliographique montre que les sondes spectrophotométriques UV-visible pourraient permettre de caractériser d'apporter des informations supplémentaires sur la qualité de la MO dans les eaux résiduaires et naturelles. Cependant, une étape est encore nécessaire pour adapter les sondes et les méthodes d'exploitation des spectres afin de transférer l'usage de ces systèmes de la recherche vers l'opérationnel.

Mots clés (thématique et géographique) :

matière organique, mesure in situ, mesure en continu, spectres UV-visible, eau résiduaire, eau naturelle

ABSTRACT

In order to improve the chemical status assessment of surface waters, some alternative methods for sampling and laboratory analysis were developed. Among these alternative methods, ultraviolet-visible spectrophotometric techniques are increasingly used as they allow in situ and continuous measurements of several parameters such as nitrate, chemical oxygen demand or organic carbon in different fields (e.g. drinking water production, wastewater treatment, or surface water monitoring). The UV-visible spectra obtained by commercial probes allow the quantification of organic matter (OM) through the estimation of global parameters: dissolved and particulate organic carbon, chemical or biological oxygen demand. Moreover, the shape of the spectra might provide additional information about the quality of the OM. This kind of information can be used to better control wastewater treatment processes or improve knowledge about the role of OM in the transport and bioavailability of pollutants in aquatic systems. This report provides a bibliographical synthesis on several approaches for the interpretation of UV-vis spectra to better characterize the OM: direct comparison of spectra, methods for quantification of global parameters (deconvolution and chemometric), absorbance ratios or spectral slope processing. These different methodologies might be an efficient way of providing global information about the nature, origin and/or physicochemical characteristics (e.g. degree of aromaticity, molecular weight, humification degree) of the OM in wastewaters and natural waters. Applying these approaches on both raw and filtered/settled waters can also provide information about the quality of dissolved colloidal and particulate OM. While these approaches are interesting for scientific studies, there is a gap for its transfers to the water stakeholders. Laboratory tests and field deployments are still required to evaluate the potential of these probes and associated approaches for OM characterization in wastewaters and natural waters.

Key words (thematic and geographical area) :

organic matter, in situ and continuous measurement, UV-vis spectra, wastewater, natural water

1. INTRODUCTION

Le suivi de la qualité des eaux par des systèmes de mesure in situ et en continu se développe dans le secteur industriel de l'eau, au niveau du traitement des eaux usées ou de la production d'eau potable par exemple, mais aussi au niveau des eaux naturelles avec la mise en place de réseau de surveillance des eaux de surface ou de stations d'alerte. Les systèmes de mesure in situ ne remplacent pas complètement les mesures classiques, i.e. prélèvement, conditionnement de l'échantillon et analyse en laboratoire, mais apportent des informations importantes complémentaires. Les avantages significatifs des systèmes de mesure en continu, et ce pourquoi ils sont largement utilisés, sont (i) l'absence de manipulation de l'échantillon pouvant entraîner une modification des paramètres à mesurer, (ii) une fréquence de mesure accrue donnant une lecture dynamique, (iii) la possibilité de visualiser les données en temps réel, permettant une réactivité très importante et une intervention rapide (e.g. Commissariat général au développement durable, 2014). Parmi les différentes techniques analytiques utilisées pour la mesure in situ (électrochimie, fluorescence, piézoélectricité,...), la spectrophotométrie UV-visible in situ est largement utilisée pour suivre dans le temps les niveaux de concentrations en nitrate, matière organique (MO) ou matières en suspension (e.g. Thomas et Constant, 2004; Platikanov et al., 2014).

La MO peut être considérée comme un paramètre majeur influençant la qualité des eaux. Celle-ci peut être directement une source de pollution (e.g. rejets d'eaux usées, eutrophisation) ou bien influencer la toxicité des polluants présents dans les eaux comme les métaux (e.g. Buffle, 1988). La MO est constituée d'un mélange très complexe de molécules et sa mesure se fait très souvent par l'intermédiaire de paramètres globaux comme le carbone organique total (COT) ou dissous (COD), la demande chimique en oxygène (DCO) ou la demande biologique en oxygène (DBO). Aujourd'hui, plusieurs constructeurs fournissent des sondes spectrophotométriques capables de mesurer ces paramètres globaux, que ce soit dans les eaux résiduaires ou dans les eaux naturelles, avec des systèmes permettant des mesures directes dans le milieu, des systèmes portatifs ainsi que des analyseurs en ligne (Guigues et al., 2013 ; Masson, 2016). Au niveau des réseaux d'assainissement, l'utilisation spectrophotométrie UV-visible in situ s'est développée depuis l'institution de l'autosurveillance par l'arrêté du 22 décembre 1994 (De Bénédictis et Bertrand-Krajewski, 2006). Les spectrophotomètres UV-visible in situ sont utilisés pour mesurer les charges organiques en entrée et sortie de stations de traitement des eaux usées (STEU), principalement au travers de la mesure de DCO et DBO, afin d'évaluer les performances de rendement dans l'élimination de la pollution organique. La grande quantité de données recueillies avec ces systèmes permet aussi l'amélioration et le réglage en temps réels des procédés d'épuration des eaux ou d'alimenter des modèles prédictifs de systèmes d'assainissement (Kuss, 2010). Mais la MO est aussi une phase porteuse de polluants organiques ou inorganiques. Pour comprendre et quantifier le rôle de la MO dans le transport des polluants, le suivi de la quantité et de la qualité de la MO dans les eaux de surface est souvent réalisé au travers de paramètres globaux comme le COT, le COD ou la concentration en chlorophylle (e.g. au niveau du site atelier du PIREN SEINE ; Groleau et al., 2012).

L'utilisation des sondes spectrophotométriques UV-visible in situ nécessite de la rigueur au cours des différentes étapes nécessaires à leur mise en service et beaucoup de facteurs extérieurs peuvent influencer les mesures. En particulier, en cas de modification importante de la composition de l'eau à analyser (comme par exemple lors d'évènement de pluie dans le suivi des eaux de réseaux urbains), la qualité des mesures peut être fortement réduite par l'application d'étalonnage ne prenant pas en compte

les nouvelles conditions (e.g. Salgado Brito et al., 2014). Malgré cela, l'utilité des sondes spectrophotométriques UV-visible comme méthode alternative pour les programmes de surveillance de la qualité des eaux a été démontrée dans de nombreux domaines. Un des points forts des sondes in situ spectrophotométriques est l'acquisition et l'utilisation de l'absorbance sur l'ensemble du spectre UV-visible. Ainsi, l'utilisateur peut avoir, non seulement une information quantitative par l'estimation des paramètres surveillés (COT, COD, DCO ou DBO) mais aussi une information qualitative sur la qualité générale de l'eau. En effet, de nombreuses études ont essayé de démontrer le potentiel de la spectrophotométrie UV-visible pour décrire globalement la qualité des eaux en caractérisant la nature et les propriétés de la MO (e.g. Baures et al., 2007; Tsoumanis et al., 2010). Avoir des informations sur la qualité de la MO (par exemple le potentiel de dégradation, le degré d'aromaticité) et sur sa variabilité temporelle peut permettre une meilleure gestion et optimisation des procédés de traitements des eaux (Baurès et al., 2002) et une meilleure compréhension des processus dans lesquels la MO est impliquée.

Ainsi, l'objectif de ce rapport est d'apporter des éléments de compréhension sur la capacité des sondes in situ spectrophotométriques UV-visible à caractériser non seulement quantitativement mais aussi qualitativement la MO. Après un bref rappel sur le principe de fonctionnement des sondes spectrophotométriques, différentes méthodes d'exploitation des spectres UV-visible obtenus par ces sondes sont présentées. Au travers de quelques exemples, nous illustrons le potentiel des sondes spectrophotométriques UV-visible in situ pour caractériser la MO dans les eaux résiduaires mais aussi dans les eaux naturelles soumises à la pression anthropique.

2. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES SONDES SPECTROPHOTOMETRIQUES UV-VISIBLE

2.1. THEORIE DE LA SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE

La spectrophotométrie UV-visible repose sur l'interaction entre la lumière et la matière. Certaines molécules absorbent le rayonnement électromagnétique à des longueurs d'onde spécifiques qui dépendent de la structure des molécules. Ces molécules peuvent être inorganiques (nitrates, nitrites, chrome III, ...) ou organiques (MO naturelle comme acides humiques ou fulviques, molécules organiques produites par l'homme comme les tensioactifs, les pesticides ou le phénol, ...). Généralement, les molécules organiques absorbantes sont des molécules possédant des atomes de carbones liés par des doubles liaisons conjuguées, comme ceux contenus dans les noyaux aromatiques constitutifs par exemples des hydrocarbures ou des acides humiques. Ainsi, le benzène, qui est constitué d'un cycle de 6 atomes de carbones reliés par une alternance de liaisons simples et doubles (ces atomes de carbone sont qualifiés d'insaturés et le système est dit conjugué), absorbe le rayonnement à une longueur d'onde de 254 nm. De façon générale, une absorbance à 254 nm est caractéristique de ces doubles liaisons C=C insaturées. L'absorbance (A_λ), capacité d'un milieu à absorber la lumière qui le traverse, est définie, pour une longueur d'onde donnée λ , comme le logarithme décimal du rapport entre l'intensité du rayonnement avant traversée du milieu (I_0), et l'intensité du rayonnement transmis (I) :

$$A_\lambda = \log \frac{I_0}{I}$$

Les spectrophotomètres permettent de mesurer l'absorbance d'un échantillon en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident. Différents types de lampes sont utilisées pour pouvoir produire un rayonnement incident balayant les longueurs d'onde dans le domaine UV et visible, typiquement de 200 à 800 nm. Des photodiodes sont utilisées pour mesurer l'intensité du rayonnement transmis pour des longueurs d'onde définies.

La spectrophotométrie UV-visible est largement utilisée au laboratoire pour la mesure de nombreux composés comme les phosphates, les nitrates ou l'ammonium. Ces techniques analytiques se basent sur la relation de Beer-Lambert qui décrit, pour une longueur d'onde donnée λ , une relation entre l'absorbance (A_λ), le coefficient d'extinction molaire (ε_λ ; en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) et la concentration (C ; en $mol \cdot L^{-1}$) du composé considéré, et la longueur du trajet optique dans la solution échantillon (l ; en cm) :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \times C \times l$$

De nombreuses méthodes normalisées existent, et utilisent sensiblement toutes le même procédé. Un réactif, rajouté en excès à l'échantillon, se combine au composé cible pour former un complexe coloré qui absorbe à une longueur d'onde spécifique. L'absorbance du complexe formé «étant directement proportionnelle à la concentration du complexe, il est possible d'estimer la concentration du composé cible dans la solution après étalonnage.

2.2. DU LABORATOIRE AU TERRAIN : LA MESURE IN SITU

Les spectrophotomètres permettant de réaliser des mesures in situ se sont développés dans les années 90. Toutefois, une acquisition directe du spectre d'absorption d'un échantillon ne permet pas d'utiliser les mêmes techniques d'analyse normalisées de laboratoire à cause de i) l'impossibilité de rajouter les réactifs complexant les molécules cibles dans le milieu, ii) la présence de matières en suspension (MES) qui induisent une forte absorption, principalement dans le visible (Figure 1). De plus, lorsque plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée, l'absorbance mesurée est égale à la somme des absorbances de chacune des espèces. De ce fait, les spectres UV-visible réalisés à partir d'eaux résiduaires ou naturelles sont difficilement interprétables directement car ces eaux contiennent de très nombreuses espèces qui vont absorber la lumière à des longueurs très variables. La plupart des spectres d'eaux brutes résiduaires ou naturelles ne contiennent aucun pic d'absorbance clair et bien défini (Figure 1). L'application directe de la loi de Beer-Lambert est impossible du fait de la complexité des eaux et des spectres UV-visible associés. Malgré cette apparente complexité, de nombreuses méthodes d'analyse de spectres ont été développées afin de pouvoir mesurer des composés spécifiques ou des familles de composés dans différentes matrices (eau potable, eau résiduaires, eaux naturelles). Par exemple, l'épaulement observé entre 250 et 300 nm sur le spectre en exemple de la Figure 1 est caractéristique de l'absorbance de la matière organique. Un traitement du signal adapté peut permettre d'estimer une valeur de DCO ou COT dans l'échantillon. Depuis les premiers modèles de spectrophotomètre in situ, les avancées technologiques ont permis de nombreuses améliorations comme par exemple la résolution des mesures (résolution de 1 nm pour certains modèles). Mais surtout, le développement de nouvelles méthodes d'analyse des spectres UV-visible ont permis le développement de nouvelles applications. Les appareils commercialisés permettent d'estimer les concentrations de différents composés ou familles de composés tels que les nitrates, les nitrites, la matière organique (DCO, COT,...) ou les MES (Guigues et al., 2013 ; Masson, 2016).

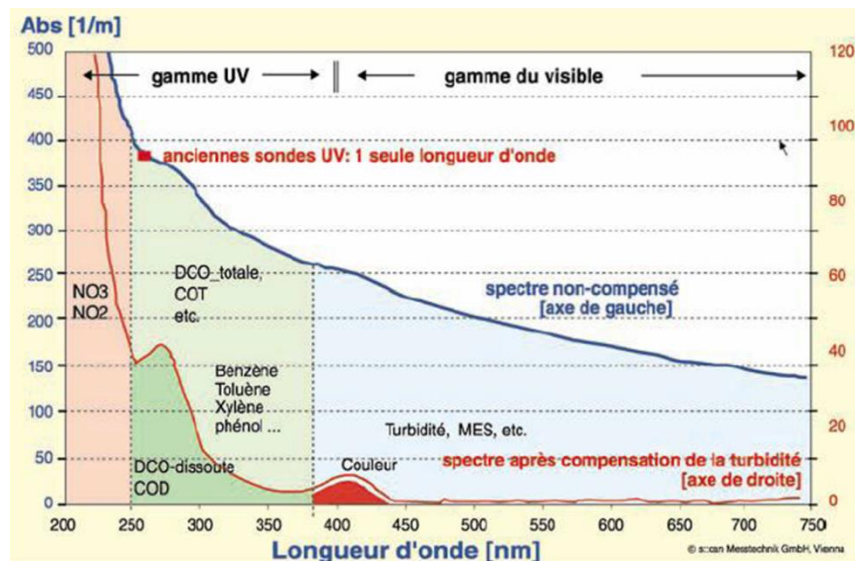


Figure 1 : Exemple de spectre UV-Visible d'une eau brute (ligne bleue), spectre après compensation de la turbidité (ligne rouge) et de paramètres tirés du spectre avec leurs profils d'absorbance caractéristiques (d'après van den Broeke et al., 2006).

3. EXPLOITATION DES DONNEES ISSUES DE LA SPECTROPHOTOMETRIE UV-VISIBLE IN SITU

3.1. METHODES CLASSIQUES DE COMPARAISONS DIRECTES DE SPECTRES

Afin d'obtenir des informations sur la qualité des eaux analysées, des méthodes classiques d'exploitation des spectres UV-visible consistent à comparer les différences entre deux ou plusieurs spectres. Ces méthodes sont intéressantes pour mettre en évidence des changements de qualité des eaux dans le temps, par exemple le suivi cinétique de la qualité de la MO naturelle lors d'une étape de coagulation à l'alun d'eau potable ou de chloration d'eau de rivière (Korshin et al., 1997), et dans l'espace, par exemple la différence de spectres en amont/aval d'un procédé de traitement d'eaux usées (e.g. Baurès et al., 2002) ou en amont/aval d'une source de pollution dans une rivière (e.g. El Khorassani et al., 1998). Plusieurs approches peuvent être utilisées :

- différence directe entre 2 spectres. Le spectre résultant de la différence peut être comparé à des banques de données afin d'identifier qualitativement les composés mis en jeu. Il est aussi intéressant de mesurer, si possible, le spectre du composé seul pour confirmer sa présence. Ainsi, dans les eaux contaminées par des effluents industriels contenant des concentrations élevées en polluants bien particuliers (e.g. phénol, chrome VI), il est possible de suivre quantitativement l'évolution des concentrations de ces polluants (Thomas et Burgess., 2007). Cette approche est aussi utilisée pour compenser un spectre de la contribution spectrale d'un composé ou d'un ensemble de composés. Par exemple, la comparaison de spectres d'eaux brutes (i.e. avant filtration) avec le même échantillon après filtration ou décantation permet d'estimer l'empreinte spectrale due à la fraction particulaire (Vaillant et al., 2002).

- normalisation d'une série de spectre avec un spectre de référence. Cette approche consiste à donner la même aire aux différents spectres à comparer et permet de s'affranchir des effets de dilution. Après normalisation, les spectres possédant les mêmes allures se superposent. Il est ainsi possible de comparer deux spectres ayant des intensités différentes ou subissant des effets de dilution. Des spectres normalisés se superposant auront une composition similaire (Vaillant et al., 2002 ; Thomas et Burgess, 2007).
- comparaison directe de deux spectres en exprimant, pour chaque longueur d'onde, l'absorbance d'un premier spectre en fonction de l'absorbance d'un deuxième spectre. Bien que la forme générale des spectres soit perdue, l'allure de la courbe obtenue peut donner de bonnes informations sur la nature et la qualité des eaux (Naffrechoux et al., 1991). Une ligne droite indique des échantillons de même nature.
- analyse de points isobestiques. Un point isobestique est défini comme le point d'intersection entre deux ou plusieurs spectres. La présence d'un point isobestique suggère une conservation de matière entre deux composés ou deux mélanges (Gallot et Thomas, 1993). Dans les échantillons d'eaux résiduaires ou d'eaux naturelles, les points isobestiques sont généralement cachés à cause de phénomènes de dilution ou d'autres facteurs physicochimiques. Après normalisation d'une série de spectres, la présence d'un point isobestique suggère une conservation de la qualité de l'effluent (Vaillant et al., 1999). Cette méthode est particulièrement intéressante pour étudier la variabilité qualitative des eaux résiduaires ou des eaux naturelles (El Khorassani et al., 1998 ; Baurès et al., 2002).

3.2. EXPLOITATION DES SPECTRES POUR QUANTIFIER LA MO : IMPLEMENTATION DANS LES SONDES COMMERCIALISEES

Dans les années 80 et 90, l'exploitation des spectres UV-visible se basaient principalement sur une comparaison entre l'absorbance à une longueur d'onde caractéristique d'un composé ou d'un paramètre et sa concentration mesurée en laboratoire avec des méthodes normalisées. Ainsi, l'absorbance à 254 nm a été et est toujours largement utilisée pour quantifier des paramètres de caractérisation de la MO. En effet,

Dès 1983, Mrkva proposait une évaluation de la corrélation entre absorbance à 254 nm et la DCO dans les eaux d'une rivière impactée par une pollution organique caractérisée par des sources multiples sur un bassin versant. Trois corrélations différentes entre longueur d'onde et DCO étaient déterminées en fonction du type de pollution (non pollué, pollution chimique et pollution industrielle). Grange et al. (1991), ont utilisé une méthode similaire pour mesurer la DCO en STEU. Cependant, ces études ont montré que les relations directes entre DCO et absorbance à 254 nm sont caractéristiques d'un type d'eau bien définie ou d'une STEU donnée. Une amélioration a été apportée en utilisant une longueur d'onde supplémentaire à 546 nm pour la correction des interférences dues à la turbidité. Cependant, les combinaisons linéaires entre DCO et les 2 longueurs d'onde dépendaient fortement du type d'évènement (par exemple temps sec ou temps de pluie). Finalement, les méthodes consistant à n'utiliser qu'une ou plusieurs longueurs d'onde pour mesurer un composé ou paramètre se révèlent peu précises du fait de l'existence de nombreuses interférences absorbant aux mêmes longueurs d'onde et qui peuvent être différentes de celles durant l'étape d'étalonnage (Grange et al., 1991). Elles pourraient être utilisées avec succès dans des conditions très précises caractérisées par la présence d'un ou plusieurs composés en quantités importantes absorbant à des longueurs bien déterminées au préalable, comme par

exemple pour le suivi de la qualité d'une eau industrielle ou la détection de polluants organiques particuliers dans l'eau potable (van den Broeke et al., 2006).

Depuis les années 90 et du fait que la technologie s'est déplacée du laboratoire vers le terrain, les méthodes d'analyse des spectres UV-visible mesurés par les spectrophotomètres in-situ ont fortement évoluées. Actuellement, les sondes spectrophotométriques UV-visible in situ commercialisées utilisent des méthodes mathématiques plus complexes pour l'analyse des spectres UV-visible. Ces méthodes prennent en compte les absorbances d'une large gamme de longueur d'onde voire de l'ensemble du spectre mesuré et sont plus fiables que les méthodes ne prenant en compte qu'une ou quelques longueurs d'onde (Langergraber et al., 2003). Ce sont des méthodes d'analyses multi-variables qui permettent la construction d'un modèle prédictif de concentration d'un ou plusieurs composés à partir d'une collection de spectres UV-visible pour lesquels les concentrations des composés cibles ont été analysées en laboratoire grâce à des techniques normalisées. Elles permettent la détermination de paramètres globaux de caractérisation de la MO comme le COT, le COD, la DCO brute ou soluble. Les méthodes les plus utilisées peuvent être classées en deux catégories :

- méthode de déconvolution de spectres : cette approche considère que tout spectre est une combinaison linéaire de spectre de référence. Les spectres de références sont composés de spectres de composés spécifiques (composés isolés) et de spectres correspondant à un ensemble de composés ou matrice spécifique comme la MO ou les MES. La méthode par déconvolution spectrale peut être appliquée pour tout type d'eau et donnent de bons résultats, mais elle nécessite une base de spectres de référence assez importante (i.e. Thomas et al., 1996; El Khorassani et al., 1999).
- méthodes statistiques basées sur des régressions en composantes principales (PCR) et les régressions par les moindres carrés partiels (PLSR). Ces méthodes chimiométriques permettent l'établissement de relations robustes entre les concentrations de composés cibles (e.g. nitrates) ou de paramètres globaux (principalement DCO, COT, COD) et l'information contenue dans l'intégralité du spectre d'absorbance (e.g. Langergraber et al., 2004; Avagyan et al., 2014). La base d'échantillons utilisée pour l'étalonnage comprend, pour chaque échantillon, les concentrations des composés cibles (déterminées au laboratoire à partir de méthodes normalisées) et les spectres d'absorbance correspondant aux échantillons. Les longueurs d'onde prédéfinies montrant des corrélations significatives avec les composés à mesurer sont sélectionnées en utilisant des algorithmes basés sur des régressions PCR ou PLSR. Cependant, les traitements mathématiques réalisés directement par les appareils apparaissent souvent comme des boîtes noires. Les appareils basés sur ces modèles statistiques sont très performants pour autant que l'étalonnage couvre les gammes de concentrations mesurées dans les échantillons et intègre toutes les variations possibles de la matrice des eaux à analyser (De Bénédictis et Bertrand-Krajewski, 2006). Les constructeurs proposent deux types d'étalonnage : i) étalonnage global par défaut qui s'appuie sur des données typiques d'une matrice donnée (par exemple des eaux d'entrées de STEU ou des eaux naturelles) ; ii) étalonnage local qui permet d'intégrer à la base de donnée du constructeur des échantillons typiques des eaux à analyser. L'étalonnage local permet d'améliorer efficacement la qualité des données (Rieger et al., 2006).

Ainsi, les spectrophotomètres in situ sont de plus en plus performants pour caractériser quantitativement la MO pour autant qu'ils soient utilisés dans de bonnes conditions, i.e. que les échantillons sélectionnés pour construire l'étalonnage intègrent bien les concentrations et les matrices des échantillons à analyser (e.g. Fauchoux et Fovet,

2014). En complément de ces analyses quantitatives, d'autres approches peuvent être envisagées pour espérer avoir des informations générales sur les eaux analysées et plus particulièrement avoir des informations sur la qualité et la nature de la MO présente dans l'eau. Ces approches sont décrites au paragraphe suivant.

4. METHODES DE TRAITEMENT DES SPECTRES POUR OBTENIR DES INFORMATIONS SUR LA NATURE ET LA QUALITE DE LA MO

4.1. INDICE SUVA

La MO peut être considérée comme une phase porteuse majeure de polluants dans les systèmes aquatiques. Les acides humiques et fulviques, composants principaux de la MO naturelle, sont connus pour être des complexants importants des métaux et influencent directement la toxicité de ces derniers en jouant sur leur biodisponibilité (e.g. Buffle, 1988). Les acides humiques et fulviques sont caractérisés par un nombre important de carbones conjugués (carbones insaturés comportant des doubles liaisons C=C) dans leur composition et de cycles aromatiques. A l'inverse, la MO issue de rejets urbains a tendance à être composée de carbones saturés. Ainsi, les molécules les plus aromatiques comme les acides humiques et fulviques vont principalement absorber vers les longueurs d'onde proche de 254 nm caractéristiques des doubles liaisons carbone-carbone insaturées. L'indice SUVA (pour specific UV absorbance) est couramment utilisé pour caractériser le degré d'aromaticité de la MO (e.g. Croue et al., 2003). Il correspond au rapport de l'absorbance à 254 nm par la concentration en COD. Cet indice augmente avec l'aromaticité globale de la MO (e.g. Weishaar et al., 2003). L'évaluation du degré d'aromaticité de la MO peut donner des indications sur le pouvoir complexant de la celle-ci vis-à-vis de polluants comme les métaux mais peut aussi être utile pour caractériser son degré de maturité dans des processus d'humification.

Comme indiqué au paragraphe 3.1., les premières études qui ont proposé la mesure des concentrations en DCO ou COT par spectrophotométrie UV-visible utilisaient une relation directe entre l'absorbance à 254 nm et les concentrations en DCO ou COT mesurées en laboratoire. Cette méthode s'est révélée imprécise car un changement de qualité de matière organique peut modifier l'absorbance à 254 nm (par exemple une perte ou un gain d'aromaticité) sans que la teneur globale en carbone change, l'étalonnage initial entre absorbance à 254 nm et concentrations en COD ou COT n'est alors plus valable. Par exemple, un processus de photo-dégradation peut modifier la nature des molécules organiques en rompant les doubles liaisons C=C conjuguées, et donc diminuer l'absorbance à 254 nm, sans modifier la teneur en COT (e.g. sans production de carbone inorganique sous forme de CO₂). De plus, en déduisant la teneur en COD de la seule longueur d'onde à 254 nm, il n'est alors plus pertinent de calculer l'indice SUVA car absorbance à 254 nm et concentration en COD sont, dans ce cas, directement corrélées. Désormais, comme les teneurs en COD sont estimées à partir de méthodes multi-variables prenant en compte l'absorbance mesurée dans une gamme spectrale ou sur l'ensemble du spectre, il serait possible de calculer l'indice SUVA avec la mesure d'absorbance à 254 nm et la valeur de COD mesurée par la sonde. Cette méthode permettrait d'avoir une information générale sur le degré d'aromaticité de la MO dissoute présente dans les eaux monitorées.

4.2. RAPPORTS D'ABSORBANCES MESUREES A DEUX LONGUEURS D'ONDE

4.2.1. Rapport d'absorbances 250/365 nm

Des rapports d'absorbance sont aussi utilisés pour caractériser la MO. Ainsi, le rapport entre les absorbances mesurées à 250 nm et 365 nm peut être interprété comme un indicateur de la taille relative de la MO (e.g. De Haan et De Boer, 1987 ; Peuravuori et Pihlaja, 1997). Ce rapport tend à diminuer avec l'augmentation de la taille des molécules (i.e. le poids moléculaire des molécules). Ce genre de caractérisation est généralement utilisé pour caractériser la MO d'origine naturelle dans les eaux de surface et il est très peu utilisé pour caractériser la MO dans les eaux usées (indice SUVA essentiellement utilisé). Cependant, il serait tout de même intéressant d'étudier son applicabilité à des eaux résiduaires. En effet, lors de certains procédés de dégradation de la MO comme l'oxydation poussée (ozonation, photolyse), ce rapport caractérisant le poids moléculaire de la MO pourrait donner des informations sur le degré de dégradation de la MO et les modifications de ses propriétés.

4.2.2 Rapport d'absorbances 465/665 nm

L'humification de la MO est un processus biologique ou physico-chimique de dégradation de la MO dite fraîche en composés humiques plus résistants à la biodégradation et donc plus stables (e.g. Thurman, 1985). La caractérisation du degré d'humification de la MO par la mesure spectrophotométrie UV-visible a beaucoup été étudiée au niveau des sols où ce processus s'opère principalement. Ainsi, le rapport des absorbances mesurées aux longueurs d'onde à 465 nm et 665 nm est généralement utilisé pour caractériser le degré d'humification global de la MO (Chin et al., 1994 ; Stevenson, 1994 ; Senesi et al., 1996 ; Purmalis et Klavins, 2013). De manière générale ce rapport diminue lorsque le degré d'humification de la MO augmente, ce qui reflète une diminution de la quantité des structures aliphatiques et une augmentation de la condensation des structures aromatiques (Chen et al., 2002). Ce rapport d'absorbances a aussi été appliqué au domaine de l'épuration pour caractériser la maturité de la MO lors du compostage des déchets (Giusquiani et al., 1989; Albrecht, 2007; Li et al., 2014; Zhao et al., 2015).

4.3. UTILISATION DES PENTES SPECTRALES

Une autre méthode pour exploiter les spectres UV-visible consiste à caractériser l'allure des spectres au travers de l'estimation des pentes spectrales. Une pente spectrale est la pente de la régression linéaire modélisant une portion du spectre sur une gamme de longueurs d'onde donnée. La pente spectrale (S) est généralement estimée en modélisant l'absorbance par une fonction décroissance exponentielle (Twardowski et al., 2004) du type :

$$a_{\lambda} = Ae^{-S\lambda}$$

où a_{λ} représente le coefficient d'absorption (en m^{-1}) à la longueur d'onde λ , A représente l'amplitude, S représente la pente spectrale (en nm^{-1}) et λ est la longueur d'onde (en nm). Le coefficient d'absorption a_{λ} est obtenu par la formule suivante :

$$a_{\lambda} = 2.303 \cdot A_{\lambda} / l$$

où A_{λ} représente l'absorbance mesurée à la longueur d'onde λ et l représente la longueur du chemin optique (en m).

La pente spectrale permet de caractériser la forme générale du spectre en absence de pic ou d'épaulement, et représente une méthode communément utilisée pour caractériser la MO dissoute (Twardowski et al., 2004 ; Helms et al., 2008). La pente spectrale calculée dans la gamme de longueur d'onde 275-295 nm donne une information sur le degré d'aromaticité de la MO dissoute. Une diminution de la pente spectrale à 275-295 nm traduit une augmentation de la teneur en carbone aromatique de la MO. L'étude des pentes spectrales à 275-295 nm est utilisée dans différents domaines d'application comme le milieu naturel (Vahatalo et Wetzel, 2004), la production d'eau potable (Roccaro et al., 2015), le compostage des déchets (Li et al., 2014). Ce paramètre est complémentaire à l'indice SUVA.

Le rapport des pentes spectrales à 350-400 nm permet d'estimer la variation du poids moléculaire de la MO dissoute. Ce rapport diminue avec l'augmentation du poids moléculaire (Carder et al., 1989). Le rapport de pentes spectrales représente une méthode rapide et reproductible pour caractériser la MO dissoute dans les eaux naturelles (Helms et al., 2008 ; Spencer et al., 2010). Toutefois, il existe plusieurs méthodes mathématiques pour calculer les pentes spectrales, et les résultats peuvent être différents en fonction de la méthode de calcul (Helms et al., 2008). De même, les gammes de longueur d'onde sur lesquelles les pentes sont calculées peuvent être légèrement différentes d'une étude à l'autre. Il semble essentiel d'harmoniser les méthodes pour calculer les pentes spectrales afin de pouvoir comparer les données d'une étude à l'autre.

4.4. FRACTIONNEMENT DES EAUX

Pour étudier plus en détail la nature de la MO, il peut être intéressant de fractionner l'échantillon brut en fonction de la taille des molécules et d'étudier le spectre UV-visible de chaque fraction. Pratiquement, le fractionnement des échantillons peut être réalisé par filtration ou par décantation. Par exemple, il est possible de mesurer l'empreinte spectrale de l'échantillon brut, de la fraction dissoute et colloïdale (mesure après décantation ou filtration de l'échantillon) et de la fraction particulaire (différence entre échantillon brut et échantillon après décantation ; cf. paragraphe 3.1 ; Vaillant et al., 1999). Certains modèles de spectrophotomètre in situ ou en ligne permettent de réaliser cette étape de décantation. Dans ces systèmes, l'eau brute est pompée dans une cellule et une première analyse est réalisée rapidement ; une deuxième analyse est réalisée après un temps de décantation défini. Cette méthode permet de s'affranchir du signal dû aux particules et de mieux doser les paramètres dissous comme le COD. Vaillant et al. (2002) ont utilisé cette méthode pour caractériser la fraction particulaire d'échantillons d'eaux résiduaires prélevés en temps secs ou temps de pluies en fonction de leur teneur en MO et de l'origine de la MO.

4.5. CARACTERISATION SPECTROPHOTOMETRIQUES DES TYPES D'EAU

Quelques études tentent de classifier différents types d'eau usées urbaines selon l'allure globale des spectres UV-visible. Ainsi, Thomas et Burgess (2007) ont utilisé une déconvolution du spectre mesuré dans différents types d'eaux (eau usée brute, eaux traitées par différents procédés, eau de surface recevant des rejets de STEU et eau de surface sans pollution) selon 5 spectres de références : MO dissoute, colloïdes, matières en suspension, nitrates et tensioactifs. Chaque spectre échantillon est alors caractérisé par l'ensemble des 5 coefficients attribués à chaque spectre de référence. Thomas et Burgess (2007) ont proposé une classification des eaux basées sur ces coefficients. Cette

méthode peut être utilisée pour détecter la présence de composés organiques d'origine anthropique dans les eaux naturelles ou pour vérifier l'efficacité des traitements chimiques ou biologiques dans les STEU. Baurès et al. (2007) suggère qu'une exploitation globale des spectres (identification des points isobestiques, étude de variabilité des spectres, étude de la forme générale des spectres) permet d'apporter des informations générales sur la qualité des eaux usées au travers de la nature de la pollution organique et sur la variabilité de la qualité des effluents. Dans cette étude, la spectrophotométrie UV-visible a permis de distinguer clairement 4 typologies d'eaux usées provenant de zones industrielles, commerciales, universitaires et hospitalières. Cette méthode d'exploitation des spectres permet d'établir une empreinte de la charge organique pour chaque type d'eau.

5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les spectrophotomètres UV-visible permettant de réaliser des mesures in situ sont utilisés dans tous les domaines de l'eau : traitement des eaux potables, traitement des eaux usées, surveillance des eaux naturelles. Ces sondes (mais aussi les systèmes portatifs ou les analyseurs en ligne) permettent désormais de mesurer relativement facilement les concentrations en MO dans ces différentes eaux au travers de paramètres globaux comme la DCO, la DBO, le COT ou le COD. La qualité des données dépend d'une utilisation adaptée des sondes, et plus particulièrement d'une utilisation rigoureuse de l'étalonnage qui doit non seulement couvrir l'ensemble des gammes de concentrations mesurées dans les échantillons, mais aussi prendre en compte les éventuels changements de matrice et les potentielles interférences.

Au-delà de la mesure quantitative de la MO, il est possible d'exploiter les spectres UV-visible acquis pour déduire des informations globales qualitatives sur la nature l'origine et les propriétés physico-chimiques de la MO. Il existe plusieurs méthodes pour comparer directement une série de spectres les uns avec les autres (différence, normalisation, recherche de point isobestiques). Ces méthodes permettent de suivre dans le temps ou dans l'espace l'évolution de la qualité d'une eau, et d'en déduire les changements de nature ou d'origine de la MO. Ces méthodes de comparaison directe permettent, par exemple, de mettre en évidence une pollution organique ou de révéler la présence de tensioactifs dans les eaux.

D'autres méthodes d'exploitation de spectres sont utilisées pour étudier les caractéristiques physico-chimiques de la MO présente dans les eaux résiduaires ou naturelles. Certaines méthodes utilisent le rapport d'absorbance à des longueurs d'onde caractéristiques (e.g. 230/265 nm, 465/665 nm) ou le rapport de l'absorbance à 254 nm par la concentration en COD (indice SUVA). Ces méthodes permettent d'accéder à des informations globales sur la MO comme son poids moléculaire, son degré d'humification ou son degré d'aromaticité. L'évaluation de l'allure des spectres par le calcul de pentes spectrales à des longueurs particulières comme 275-295 nm ou 350-400 nm semble être un outil particulièrement intéressant et apporte des informations complémentaires aux méthodes faisant intervenir des rapports d'absorbances. La méthode consistant à fractionner l'échantillon par filtration ou décantation apporte aussi des informations complémentaires sur la nature des colloïdes ou des particules. Elle peut être mise en place en complément des différentes méthodes d'analyse de spectres. Toutes ces méthodes d'exploitation des spectres UV-visible contribuent à apporter de solides informations sur la nature, l'origine et les propriétés physico-chimiques de la MO et aussi sur les évolutions spatiales et temporelles. Ces informations sont importantes pour améliorer les procédés de dégradation de la MO dans le traitement des eaux usées. Elles

peuvent aussi être utilisées pour comprendre le comportement de la MO et étudier son rôle dans le transport et la biodisponibilité des polluants organiques ou inorganiques qui sont potentiellement associés à la MO dans les eaux de surface soumises à un rejet (e.g. en aval de rejets de STEU).

Bien que prometteuses, ces méthodes de caractérisation de MO ne sont généralement utilisées que dans des études scientifiques et sont peu employées par les acteurs de l'eau au niveau du traitement des eaux usées ou de la surveillance de la qualité des eaux de surface. Il serait très intéressant d'appliquer ces méthodes de caractérisation de la MO à des cas appliqués comme les eaux entrant dans les STEU (variations à l'échelle de la journée), les rivières impactées par des rejets urbains (variations à l'échelle de l'évènement hydrologique temps sec/temps de pluie) ou les eaux naturelles (échelle saisonnière). Ces méthodes permettraient aussi de caractériser la MO en amont et en aval d'un rejet de STEP et de suivre le devenir de la MO le long de la rivière en aval du rejet. Des tests en laboratoire puis sur le terrain permettraient de rendre opérationnel les différentes méthodes d'exploitation des spectres et d'évaluer concrètement le potentiel de ces sondes spectrophotométriques UV-visible in situ pour caractériser la MO dans ces différents milieux et applications. Enfin, le couplage des sondes spectrophotométriques UV-visible avec d'autres types d'analyses spectroscopiques in situ comme la turbidité ou la fluorescence est à envisager. En effet, ces couplages permettraient non seulement d'augmenter la qualité des analyses quantitative de la MO (meilleure compensation du spectre des MES par exemple) mais aussi d'apporter des informations supplémentaires pour caractériser la nature de la MO dans les eaux résiduaires et les eaux naturelles (Thomas et Constant, 2004).

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Albrecht, R. (2007). Co-compostage de boues de station d'épuration et de déchets verts : nouvelle méthodologie du suivi des transformations de la matière organique. *Thèse de Doctorat, Université Paul Cézanne Aix-Marseille III*, 189 pp.
- Avagyan, A., Runkle, B.R.K., Kutzbach, L. (2014). Application of high-resolution spectral absorbance measurements to determine dissolved organic carbon concentration in remote areas. *Journal of Hydrology* 517, 435-446.
- Baurès, E., Pouet, M.-F., Dupuit, E., Thomas, O. (2002). Du concept à l'application de la mesure environnementale non paramétrique. *Revue francophone d'écologie industrielle* 25, 28-34.
- Baures, E., Helias, E., Junqua, G., Thomas, O. (2007). Fast characterization of non domestic load in urban wastewater networks by UV spectrophotometry. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 959-965.
- van den Broeke, J., Langergraber, G., Weingartner, A. (2006). On-line and in-situ UV/Vis spectroscopy for multi-parameter measurements: a brief review. *Spectroscopyeurope* 18, 1-4.
- Buffle, J. (1988). Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach. *Ellis Horwood, Chichester*, 692 pp.
- Carder, K.L., Steward, R.G., Harvey, G.R., Ortner, P.B. (1989). Marine humic and fulvic acids - Their effects on remote-sensing of ocean chlorophyll. *Limnology and Oceanography* 34, 68-81.
- Chen, J., Gu, B.H., Leboeuf, E.J., Pan, H.J., Dai, S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere* 48, 59-68.

Chin, Y.P., Aiken, G., O'loughlin, E. (1994). Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology* 28, 1853-1858.

Commissariat général au développement durable (2014). La mesure en continu ; étude technico-économique de la mesure en continu dans le domaine de l'eau. *Le point sur* 194, 1-4.

Croue, J.P., Benedetti, M.F., Violleau, D., Leenheer, J.A. (2003). Characterization and copper binding of humic and nonhumic organic matter isolated from the south platte river: evidence for the presence of nitrogenous binding site. *Environmental Science & Technology* 37, 328-336.

De Benedittis, J., Bertrand-Krajewski, J.-L. (2006). Mesurage des concentrations en MES et DCO dans les eaux usées par spectrométrie UV/Visible. *La Houille Blanche* 4, 136-142.

De Haan, H., De Boer, T. (1987). Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic lake Tjeukemeer. *Water Research* 21, 731-734.

El Khorassani, H., Theraulaz, F., Thomas O. (1998). Application of UV spectrophotometry to the study of treated wastewater discharges in rivers. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 26, 296-299.

El Khorassani, H., Trebuchon, P., Bitar, H., Thomas, O. (1999). A simple UV spectrophotometric procedure for the survey of industrial sewage system. *Water Science and Technology* 39, 77-82.

Faucheux, M., Fovet, O. (2014). Mesures in situ et à haute fréquence de la chimie d'un cours d'eau par spectrophotométrie UV-visible. *Le Cahier des techniques de l'INRA* 82, 15 pp.

Gallot, S., Thomas, O. (1993). Fast and easy interpretation of a set of absorption-spectra - Theory and qualitative applications for UV examination of waters and wastewaters. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 346, 976-983.

Giusquiani, P.L., Patumi, M., Businelli, M. (1989). Chemical-composition of fresh and composted urban waste. *Plant and Soil* 116, 278-282.

Grange, D., Legendre, J.-P., Marchandise, P. (1991). Evaluation en continu de la pollution des eaux : Utilisation de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 176, 113-126.

Groleau, A., Escoffier, N., Bensoussan, N., Flipo, N., Poulin, M., Vilmin, L., Bernard C., Rocher, V., Métivier, F. (2012). Réseau de mesures haute fréquence Carboseine : Validation métrologique et indicateurs du fonctionnement trophique. *Rapport PIREN-Seine, phase 6*, 21 pp.

Guigues, N., Lepot, B., Berho, C., Salvetat, F. (2013). *Panorama de l'existant et retour d'expérience sur les capteurs et analyseurs en ligne pour la mesure des paramètres physico-chimiques dans l'eau. Rapport AQUAREF*, 76 pp.

Helms, J.R., Stubbins, A., Ritchie, J.D., Minor, E.C., Kieber, D.J., Mopper, K. (2008). Absorption spectral slopes and slope ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. *Limnology and Oceanography* 53, 955-969.

Korshin, G.V., Li, C.W., Benjamin, M.M. (1997). Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. *Water Research* 31, 1787-1795.

Kuss, D. (2010). Gestion intégrée de rejets d'assainissement : applicabilité de la mesure de pollution par spectrophotométrie UV/Visible et des techniques d'identification de système. *Thèse de doctorat, Université de Strasbourg*, 319 pp.

Langergraber, G., Fleischmann, N., Hofstadter, F. (2003). A multivariate calibration procedure for UV/Vis spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. *Water Science and Technology* 47, 63-71.

Langergraber, G., Fleischmann, N., Hofstaedter, F., Weingartner, A. (2004). Monitoring of a paper mill wastewater treatment plant using UV/Vis spectroscopy. *Water Science and Technology* 49, 9-14.

Li, D., He, X.S., Xi, B.D., Wei, Z.M., Pan, H.W., Cui, D.Y. (2014). Study on UV-visible spectra characteristic of dissolved organic matter during municipal solid waste Composting. In: Li, J., Hu, H. (eds.), Selected proceedings of the eighth international conference on waste management and technology. *Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich*, pp. 840-849.

Masson, M. (2016). Application des sondes spectrophotométriques pour la mesure en continu des paramètres physico-chimiques (matières en suspension, nitrate, matière organique) dans les eaux de rejet. *Rapport AQUAREF-Irstea*, 21 pp.

Mrkva, M. (1983). Evaluation of correlations between absorbance at 254nm and COD of river waters. *Water Research* 17, 231-235.

Naffrechoux, E., Mazas, N., Thomas, O. (1991). Fast identification of the industrial load of a waste-water. *Environmental Technology* 12, 325-332.

Peuravuori, J., Pihlaja, K. (1997). Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta* 337, 133-149.

Platikanov, S., Rodriguez-Mozaz, S., Huerta, B., Barcelo, D., Cros, J., Batle, M., Poch, G., Tauler, R. (2014). Chemometrics quality assessment of wastewater treatment plant effluents using physicochemical parameters and UV absorption measurements. *Journal of Environmental Management* 140, 33-44.

Purmalis, O., Klavins, M. (2013). Comparative study of peat humic acids by using UV spectroscopy. *1st Annual International Interdisciplinary Conference, 24-26 April 2013, Azores, Portugal*.

Rieger, L., Langergraber, G., Siegrist, H. (2006). Uncertainties of spectral in situ measurements in wastewater using different calibration approaches. *Water Science and Technology* 53, 187-197.

Roccaro, P., Yan, M.Q., Korshin, G.V. (2015). Use of log-transformed absorbance spectra for online monitoring of the reactivity of natural organic matter. *Water Research* 84, 136-143.

Salgado Brito, R., Pinheiro, H.M., Ferreira, F., Saldanha Matos, J., Lourenco, N.D. (2014). In situ UV-vis spectroscopy to estimate COD and TSS in wastewater drainage systems. *Urban Water Journal* 11, 261-273.

Senesi, N., Miano, T., Brunetti, G. (1996). Humic-like substances in organic amendments and effects on native soil humic substances. In: Piccolo, A. (ed.), Humic substances in terrestrial ecosystem. *Elsevier, Amsterdam*, pp. 532-533.

Spencer, R.G.M., Hernes, P.J., Ruf, R., Baker, A., Dyda, R.Y., Stubbins, A., Six, J. (2010). Temporal controls on dissolved organic matter and lignin biogeochemistry in a pristine tropical river, democratic republic of congo. *Journal of Geophysical Research-Biogeosciences* 115, G03013.

Stevenson, F.J. (1994). Humus Chemistry: Genese, Composition, Reactions. *John Wiley and Sons, New York*, 512 pp.

Thomas, O., Theraulaz, F., Agnel, C., Suryani, S. (1996). Advanced UV examination of wastewater. *Environmental Technology* 17, 251-261.

Thomas, O., Constant, D. (2004). Trends in optical monitoring. *Water Science and Technology* 49, 1-8.

Thomas, O., Burgess, C. (2007). UV-Visible spectrophotometry of water and wastewater. *Elsevier, Amsterdam*, 360 pp.

Thurman, E.M. (1985). Organic geochemistry of natural waters. Springer, Dordrecht, 497 pp.

Tsoumanis, C.M., Giokas, D.L., Vlessidis, A.G. (2010). Monitoring and classification of wastewater quality using supervised pattern recognition techniques and deterministic resolution of molecular absorption spectra based on multiwavelength UV spectra deconvolution. *Talanta* 82, 575-581.

Twardowski, M.S., Boss, E., Sullivan, J.M., Donaghay, P.L. (2004). Modeling the spectral shape of absorption by chromophoric dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 89, 69-88.

Vahatalo, A.V., Wetzel, R.G. (2004). Photochemical and microbial decomposition of chromophoric dissolved organic matter during long (months-years) exposures. *Marine Chemistry* 89, 313-326.

Vaillant, S., Pouet, M.F., Thomas, O. (1999). Methodology for the characterisation of heterogeneous fractions in wastewater. *Talanta* 50, 729-736.

Vaillant, S., Pouet, M.F., Thomas, O. (2002). Basic handling of UV spectra for urban water quality monitoring. *Urban Water* 4, 273-281.

Weishaar, J.L., Aiken, G.R., Bergamaschi, B.A., Fram, M.s., Fujii, R., Mopper, K. (2003). Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology* 37, 4702-4708.

Zhao, Y., Wei, Y.Q., Li, Y., Xi, B.D., Wei, Z.M., Wang, X.L., Zhao, Z.N., Ding, J. (2015). Using UV-vis absorbance for characterization of maturity in composting process with different materials. *Spectroscopy and Spectral Analysis* 35, 961-965.