

# Caractérisation intégrée de la matière organique dissoute : étude d'empreintes physico-chimiques et recherche de marqueurs pour tracer les sources de pollutions anthropiques

**Mots clés :** empreinte chimique, marqueurs chimiques, matière organique, milieu aquatique, rejets anthropiques, spectrométrie de masse haute résolution, spectroscopie, (bio)statistique, chimiométrie, traitement de données

**Directrice de Thèse :** Cécile Miège

**Encadrant scientifique :** Matthieu Masson

**Equipe d'accueil :** Laboratoire de chimie des milieux aquatiques (LAMA), UR RiverLy

**Ecole doctorale :** ED 206, Chimie environnement et procédés, université Lyon 1

## Résumé

La matière organique dissoute (MOD), constituée d'un mélange complexe de composés chimiques variés, joue un rôle clé dans le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Les sources naturelles ou anthropiques de MOD dans un bassin versant (BV) sont nombreuses. La nature et le devenir de la MOD dans les milieux aquatiques semblent fortement liés au type de source. L'objectif de cette thèse est d'étudier les empreintes de MOD typiques des sources principales dans les BV et d'identifier des marqueurs physicochimiques. Une nouvelle approche intégrative sera développée en combinant l'ensemble les résultats de différentes techniques (classique ou en développement) de caractérisation de la MOD (dont la spectroscopie et la spectrométrie de masse haute résolution). L'analyse statistique des données vise d'une part, à documenter la variabilité de la nature de la MOD pour les principales sources potentielles naturelles et anthropiques de MOD et d'autre part, à définir un ensemble de marqueurs typique de ces sources. Cette nouvelle approche intégrée de caractérisation de la MOD sera appliquée sur les eaux de rivières de BV péri-urbain (ex : Yzeron) ou fortement anthropisé (ex : Gier) afin de montrer son potentiel pour mettre en évidence différentes sources de MOD dans les cours d'eau.

## 1. Etat de l'art et problématique

### 1.1. Contexte et hypothèse de travail

La **matière organique** (MO) désigne l'ensemble des composés carbonés d'un écosystème, sans compter ceux des organismes vivants. La MO est un constituant majeur des milieux aquatiques où elle joue un rôle clé au cœur des processus biogéochimiques en tant que réactif et produit : e.g. source d'énergie et de carbone pour le biote, contrôle des niveaux d'oxygène dissous ou de nutriments (Leenheer et Croué, 2003). Du fait de son abondance et de sa forte mobilité, la **matière organique dissoute** (MOD ; obtenue après filtration des eaux à des seuils de coupure de 0,45 ou 0,7  $\mu\text{m}$ ) joue un rôle très important dans le cycle global du carbone depuis les têtes de bassins versants (BV) jusqu'aux écosystèmes océaniques et marins (Williams *et al.* 2016). La MOD est constituée d'un mélange extrêmement complexe de petites molécules, macromolécules et polymères (e.g. acides aminés, protéines, lipides, sucres, acides humiques et fulviques, cellulose) qui possèdent des propriétés physico-chimiques qui leur sont propres (solubilité, hydrophobie, constante d'acidité, aromaticité...). La **composition et les propriétés physico-chimiques de la MOD, combinées aux conditions** environnementales du milieu (e.g. pH, force ionique, intensité lumineuse, activité bactérienne...), déterminent le comportement de la MOD (e.g. McElmurry *et al.*, 2013), c'est-à-dire son **devenir** (dégradabilité biotique ou abiotique, distribution dans les différents compartiments du milieu aquatique, ...) et sa **réactivité** (consommation d'oxydants, complexation avec des micropolluants et influence sur leur biodisponibilité et donc leur toxicité, ...). **Une bonne connaissance de la nature de la MOD est donc nécessaire afin d'évaluer et prédire son impact sur la santé des écosystèmes aquatiques récepteurs.**

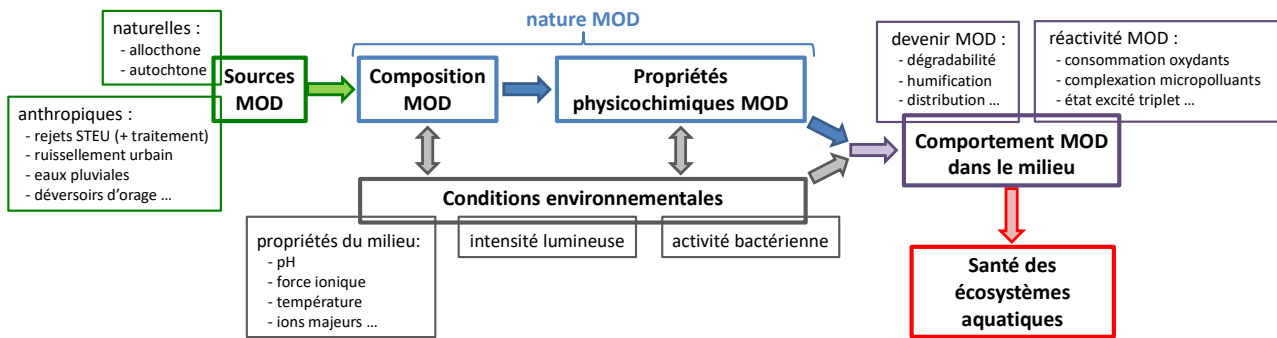


Figure 1 : Schéma conceptuel des relations entre les sources, la nature et le comportement de la MOD dans des conditions environnementales rencontrées dans les milieux aquatiques.

La MOD provient de **sources multiples** (Figure 1) qui peuvent être **naturelles ou anthropiques**, certaines pouvant être diffuses (e.g. MOD autochtone, ruissellement en milieu rural ou péri-urbain) et d'autres localisées (e.g. rejets industriels, rejets de station de traitement d'eaux usées, STEU). La **nature (i.e. composition et propriétés physico-chimiques) de la MOD est fortement liée à son origine/source** (Pernet-Coudrier *et al.*, 2011). Quelques études ont montré que la MOD des milieux aquatiques soumis à des pressions urbaines importantes possède des propriétés physico-chimiques différentes de la MOD naturelle (i.e. MOD des eaux de surface pas ou peu impactées par les rejets anthropiques) : molécules de tailles plus petites, plus faible aromaticité, enrichissement en azote (Imai *et al.*, 2002 ; Pernet-Coudrier *et al.*, 2011). La nature de la MOD anthropique peut aussi varier en fonction de l'origine des rejets (e.g. domestique, industrielle, pluviale) et du type de traitement appliqué ou non (Michael-Kortadou *et al.*, 2015).

**L'hypothèse de cette thèse est que la MOD d'échantillons d'eaux issues de sources spécifiques** (par ex. lessivage de sols forestiers ou rejets de stations d'épuration à boue activée ou rejets urbains par temps de pluie) **a des caractéristiques physico-chimiques propres**, comme une **empreinte physico-chimique** ; et l'étude de ces empreintes et la mise en évidence de marqueurs doit nous permettre de tracer l'origine des MOD dans les milieux aquatiques récepteurs.

## 1.2. Verrous scientifiques

### Verrou #1 : des contraintes techniques limitant les jeux de données

La MOD est très souvent analysée après des étapes de pré-concentration et/ou de fractionnement (souvent par chromatographie solide/liquide) en fonction de certaines propriétés physico-chimiques (polarité, pH, hydrophobie... ; e.g. Matar *et al.*, 2015). Ces étapes sont nécessaires pour la réalisation de certaines analyses (ex. pré-concentration de la MOD pour analyse par RMN). Ces **techniques de pré-concentration et de séparation** nécessitent beaucoup de temps et peuvent altérer la structure de la MOD (Wu *et al.*, 2007 ; Matar, 2013). En conséquence, le nombre d'échantillons dans les études sur la caractérisation approfondie de la MOD est souvent très limité. Or, la mise en évidence d'empreintes chimiques typiques de sources de MOD nécessite d'analyser un large panel d'échantillons différents (e.g. Thibault *et al.*, 2017).

→ Il semble donc essentiel de développer des méthodes de caractérisation de la MOD moins lourdes (en temps et moyens humains) et minimisant le risque d'altération de l'échantillon (en éliminant les étapes de pré-concentration et de séparation).

### Verrou #2 : de nombreuses techniques d'analyse mais une image partielle de la nature de la MOD faute de méthodes de traitement statistique intégré

Il existe de nombreuses méthodes pour caractériser la MOD selon i) sa composition globale, ii) certaines propriétés physico-chimiques ou iii) les structures et fonctions chimiques prédominantes des constituants (Figure 2). Depuis 5 ans, la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) commence à générer de nombreuses données relatives à la composition moléculaire de la MOD. L'exploitation des données générées (des milliers de masses détectées) est encore un fort challenge, mais certains auteurs ont récemment proposé un traitement de données sous forme d'empreintes chimiques comme des diagrammes de van Krevelen ou de Vann (e.g. Kiss *et al.*, 2017 ; Rathgeb *et al.*, 2017).

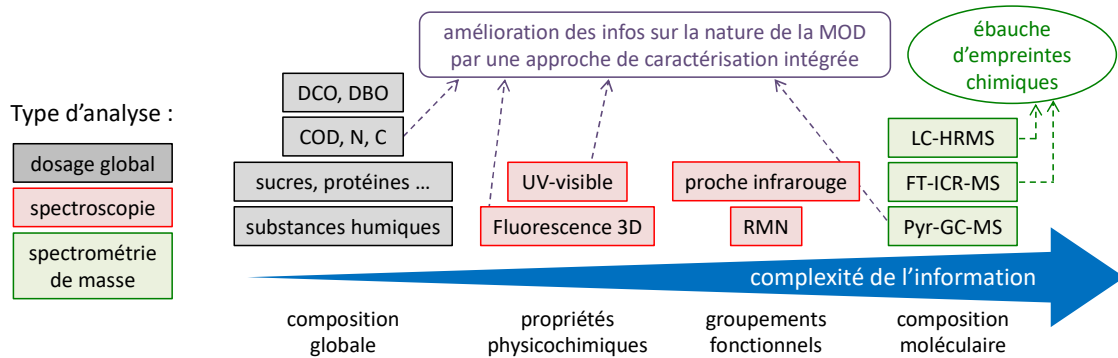


Figure 2 : Type d'information apporté sur la nature/composition de la MOD par les principales techniques analytiques mises en œuvre pour caractériser quantitativement et qualitativement la MOD.

Par ailleurs, chacune de ces techniques (Figure 2), classiques ou innovantes, n'apporte qu'une **information partielle sur la nature et les propriétés de la MOD** et ne permet pas d'intégrer toute la **complexité physico-chimique** de cette dernière (Michael-Kordatou *et al.*, 2015). Lorsque plusieurs techniques complémentaires sont appliquées, les données ont généralement été exploitées individuellement.

→ Il semble nécessaire d'appliquer une **approche d'analyse et d'exploitation statistique multi-techniques** (Mangal *et al.*, 2017), i.e. une **approche intégrée de caractérisation** combinant l'ensemble des résultats de plusieurs types d'analyses, permettant de rendre compte de la complexité de la MOD.

### **Verrou #3 : la MOD d'origine anthropique encore peu étudiée par rapport à la MOD naturelle**

Historiquement, la MOD a beaucoup été étudiée dans les sols et les eaux naturelles (rivières, lac, estuaires, mer...) et les études concernant **la MO dans les rejets urbains sont beaucoup moins nombreuses**<sup>1</sup>. Les connaissances sur la nature de la MO d'origine anthropique, ainsi que sa réactivité et son devenir, restent limitées (e.g. Khamis *et al.*, 2018), principalement à cause de stratégies peu adaptées : i) la MOD est souvent restreinte aux substances humiques (acides humiques et fulviques) qui représentent en moyenne 40 à 60% de la MOD naturelle (Martin-Moussset *et al.*, 1997), mais qui sont peu représentatives de la MOD d'origine anthropique (Pernet-Coudrier *et al.*, 2008) et ii) de nombreuses études se limitent à des rendements d'élimination du carbone avec la mise en œuvre de techniques de caractérisation globale (e.g. COD, DCO, DBO).

→ Il semble important d'identifier des techniques de caractérisation de la MOD adaptées aux différentes origines (naturelles et anthropiques) de la MOD.

## **2. Question scientifique et objectifs de la thèse**

Dans ce contexte, la question centrale est comment mettre en évidence une combinaison de marqueurs physico-chimiques (à partir des empreintes globales de la MOD) permettant de tracer in situ les sources de pollutions organiques anthropiques ? Ainsi, les objectifs de la thèse sont :

- de développer une nouvelle stratégie de caractérisation intégrée de la MOD (i.e. combinant les informations issues de plusieurs techniques d'analyses) qui soit généralisable à tous les types de MOD et applicable à un grand nombre d'échantillons. Il s'agira d'une approche multi-techniques avec un traitement statistique sans a priori de l'ensemble des informations et la mise en évidence de nouveaux marqueurs de la MOD.
- d'évaluer finement la variabilité spatio-temporelle de la nature de la MOD (composition et propriétés physico-chimiques) issue de sources potentielles naturelles et anthropiques dans des BV périurbains.
- D'étudier les empreintes physico-chimiques (i.e. combinaison de marqueurs) typiques de sources de MOD anthropiques ou naturelles dans des BV périurbains ; et ainsi proposer une typologie de la MOD en fonction des sources.

<sup>1</sup> Un recensement par le moteur de recherche Scopus montre que moins de 7% des articles contenant le terme « organic matter » dans le titre (total de 22786 articles en août 2018) concernent les eaux résiduaires, de rejets ou urbaines (dans le titre, résumé ou mots-clés).

### 3. Méthodologie

Afin de répondre aux différents objectifs, le doctorant constituera une banque d'échantillons de **plus 200 échantillons** comprenant différents types de rejets urbains (eaux de sortie de STEU, eaux pluviales, déversoirs d'orage, eaux de ruissellement de zones urbaines et péri-urbaines, ...), d'eaux d'entrée de STEU (pouvant être rejetées par temps de pluie en cas de réseaux unitaires), et d'eaux de rivières peu ou pas impactées par les activités humaines (principalement en tête de BV). Il sera important de **diversifier les sources des eaux prélevées** afin de recueillir une **large gamme de nature de MOD**. La variabilité temporelle sera aussi étudiée par la collecte d'échantillons à différentes périodes (au pas de temps de l'évènement hydrologique, cycle jour/nuit ou à la saison).

Afin de permettre l'analyse de l'ensemble des échantillons (>200) sans altérer la qualité de la MOD, les méthodes analytiques seront directes, c'est-à-dire **exemptes d'étapes d'extraction et/ou de pré-concentration de la MOD**. Plusieurs techniques d'analyse envisagées (Tableau 1) sont déjà mises en œuvre en routine au LAMA (i.e. DCO, DBO, COD, sucres, protéines...) ou en cours de développement avec déjà des applications concrètes (chromatographie d'exclusion stérique avec détection UV-vis et fluorescence ; Masson et al., 2018a). Le doctorant aura recours à ces méthodes et sera plus spécifiquement en charge d'explorer également le **potentiel de l'analyse non ciblée** par la technique de chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse haute résolution (LC-HRMS) qui génère une grande quantité d'informations sur la MOD, au niveau moléculaire (collab. LAMA ; Bonnefille *et al.*, 2018). Une collaboration externe pour l'analyse par fluorescence-3D est prévue avec E. Parlanti (Université de Bordeaux ; Cf. partie 5 ; Parlanti et al., 2015). Durant les premiers mois de la thèse, le doctorant réalisera une synthèse bibliographique sur les techniques d'analyses de la MOD. Ce travail lui permettra de finaliser le choix des techniques analytiques à utiliser pour la construction de la base de données.

Tableau 1 : techniques analytiques envisagées

Technique de caractérisation	Type d'information générée	Observations
DCO	Composition globale MOD	En routine au laboratoire (LAMA)
DBO, DBO ultime	Composition globale MOD	En routine au laboratoire (LAMA)
COD, Ntot	Composition globale MOD	En routine au laboratoire (LAMA)
Glucides, protéines, lipides	Composition globale MOD	En routine au laboratoire (LAMA)
Spectrophotométrie UV-vis	Caractéristiques physico-chimiques globales	En routine au laboratoire (LAMA), travaux en cours dans le cadre d'AQUAREF sur le potentiel de descripteurs spécifiques (Masson, 2016; Masson et al., 2017)
Fluorescence 3D	Caractéristiques physico-chimiques globales	En routine et en collaboration avec E. Parlanti (EPOC, LPTC, Université Bordeaux) (Elfeky, 2017; Alonso, 2018; Masson et al., 2018)
HP-SEC couplé UV-vis et fluorescence	Caractéristiques physico-chimiques globales (distribution de taille molécules)	Travaux spécifiques initiés au laboratoire (LAMA) en 2017 (Ramgulam, 2017; Masson et al., 2018a) Nouveau système d'analyse performant en cours d'achat, mise en
LC-HRMS	Composition moléculaire	Travaux spécifiques initiés au laboratoire (LAMA) depuis 2017 (Masson et al., 2018a); stage de M2 prévu en 2019

Le traitement et l'interprétation de l'ensemble des données générées s'appuieront sur des **méthodologies chimométriques innovantes** : par exemple, utilisation des méthodes multi-voies, type PARAFAC, pour le traitement et l'interprétation des données de fluorescence 3D (Murphy *et al.*, 2013) ; combinaison de méthodes multi-voies et multi-blocs pour la **recherche des différents marqueurs** sur l'ensemble des données générées et pour **construire une typologie de la MOD** en fonction des sources. Le doctorant pourra aussi s'inspirer des nouvelles stratégies de traitement de données (principalement issues du domaine des omics) pour extraire les informations pertinentes à partir de jeu de données complexes (par ex. stratégies de « data mining »).

Enfin, le doctorant appliquera cette stratégie originale de caractérisation pour **identifier les sources de MOD dans un BV sous pression urbaine** : soit l'Yzeron (BV péri-urbain dont la qualité des eaux est actuellement suivie par les équipes LAMA et HBV dans le cadre du Réseau des Bassins Versants) ou le Gier (BV anthropisé dont la qualité des eaux est actuellement suivie par le LAMA ; projet RSP-EIP, AFB). Il pourra aussi étudier l'atténuation des empreintes à des distances plus ou moins importantes de la source (étude spatiale et temporelle).

La comparabilité des données produites à différents jours d'analyse est essentielle pour un traitement optimal des données. Pour la grande majorité des méthodes analytiques envisagées, celle-ci est parfaitement maîtrisée et définie. Ceci est plus complexe pour les techniques de LC-HRMS (dérive importante dans le temps et manque d'étalons stable dans le temps) ; cependant, des méthodologies sont en cours d'étude au LAMA afin de s'assurer de pouvoir comparer des données produites à des jours différents.

#### 4. Résultats attendus

Les résultats attendus sont les suivants :

- le développement d'une **stratégie innovante de caractérisation approfondie de la MOD** basée sur une approche intégrée (incluant le choix des techniques d'analyse et le traitement statistique de l'ensemble des données produites) ;
- la conception de nouveaux marqueurs et d'une typologie pour identifier des sources de MOD dans les milieux aquatiques ;
- la constitution d'une **base de données originale** sur la composition et les propriétés physico-chimiques de la MOD dans des échantillons variés de rejets urbains et d'eaux de rivières. Cette base de données pourra être complétée par la suite et servir comme **référence** pour les études futures sur la MOD ;
- la création de nouvelles connaissances sur la variabilité spatio-temporelle de la MOD dans les BV périurbains soumis à des pressions anthropiques et les sources potentielles naturelles et anthropiques de MOD.

Ce projet de thèse s'inscrit dans le **thème 1 du projet de l'UR RiverLy « Flux et mécanismes de transferts »**, et plus particulièrement dans l'action 1.2 « Transferts, sources, devenir, réactivité des contaminants dans les différents compartiments des cours d'eau, depuis leurs sources, en passant par leurs transferts et leurs transformations, jusqu'à l'évaluation de leur présence au sein des cours d'eau ».

#### 5. Environnement de la thèse, financement et partenariats

Pour élaborer la **stratégie d'échantillonnage**, le doctorant pourra s'appuyer sur les connaissances et l'expérience du LAMA (i.e. projets AMPERES, ARMISTIQ et ZRV) et sur de la documentation officielle recensant les STEU (type de traitement, capacité, localisation du rejet dans le milieu récepteur... ; cf. portail d'information sur l'assainissement communal). Pour le choix des sites de prélèvement et pour collecter ce vaste panel d'échantillons, le doctorant s'appuiera, entre autre, sur des programmes de recherche du LAMA et des collègues de l'UR RiverLy et d'autres partenaires scientifiques sur les sites ateliers et observatoires de la ZABR (ex : SAAM, RBV Yzeron, OTHU, OSR, Claduègne).

Le LAMA dispose du matériel nécessaire au prélèvement et au conditionnement des échantillons d'eaux avant leur analyse et de l'ensemble des appareils permettant l'analyse des paramètres classiques ou en développement pour la caractérisation des eaux résiduaires et naturelles (<https://lama.irstea.fr/>). Une partie des analyses sera réalisée par le personnel technique du LAMA et par des stagiaires (niveau IUT). Le doctorant encadrera des étudiants (Master 2) pour l'aider dans la constitution de la base de données (prélèvements et analyses) et le traitement des données. Pour les analyses par LC-HRMS, le doctorant pourra s'appuyer sur l'expertise de C. Miège et C. Margoum (LAMA) et les travaux menés au sein du réseau NORMAN et dans AQUAREF avec B. Bonnefille (CR en CDD sur l'analyse non ciblée ; réseau français de métabolomique et fluxomique). La thèse sera encadrée par M. Masson qui possède une bonne expérience d'encadrement (actuellement dans deux comités de pilotage de thèse, 5 encadrements de stage à Irstea dont 2 M2) et une solide expertise dans la plupart des techniques envisagées et dans l'analyse et l'interprétation des données (Masson *et al.*, 2011 ; Masson *et al.*, 2018a ; 2018b). La direction sera dirigée par C. Miège (Co-encadrements de 8 thèses, organisatrice principale du VIII<sup>e</sup> colloque national de l'IHSS sur les "rôle et fonction des matières organiques dans l'environnement", 27-28 nov. 2007, Lyon, France).

Pour le traitement des données, le doctorant pourra s'appuyer sur des ressources humaines internes Irstea comme D. Degli Esposti (UR RiverLy) qui exploitent des données complexes dans les domaines de l'analyse non ciblée de micropolluants et des biomarqueurs de toxicité pour les organismes aquatiques ; et O Chapleur qui développe des approches biostatistiques dans l'UR PROSE.

Plusieurs **partenariats** sont envisagés : i) L Mazeas et T Bouchez de l'UR PROSE d'Irstea d'Antony pour les analyses par FT-ICR et pour le traitement des données (biostatistique), ii) E. Parlanti (UMR 5805 CNRS EPOC-LPTC; Université de Bordeaux) pour les analyses par fluorescence 3D, le traitement et l'interprétation des résultats.

#### 6. Profil du candidat

Le candidat recherché devra avoir des connaissances et une expérience en chimie appliquée à l'environnement et en sciences de l'environnement, ainsi que des compétences et/ou un fort intérêt pour la chimiométrie, (bio)statistiques et traitement de gros jeux de données (de type « data mining », exploration de données et extraction de

connaissance à partir d'un jeu de données conséquent). En fin de thèse, le candidat se sera construit un **profil à double compétence en chimie** (avec une grande palette de techniques dont la spectroscopie et la spectrométrie de masse haute résolution) **et en traitement statistique des données complexes**. Ce genre de profil se développe fortement et est très recherché, notamment dans le domaine proche des omiques avec recherche de biomarqueurs de toxicité ; il reste très original dans le domaine de la chimie environnementale.

## Références bibliographiques

- Alonso P.-L., 2018. Suivi de la qualité de la matière organique dissoute d'eaux résiduaires urbaines brutes et traitées. Rapport de stage de Master 1 Ecotoxicologie et chimie de l'Environnement, Université de Bordeaux, 14 pp.
- Bonnefille B., Guillemain C., Margoum C., Miège C. How to be confident in the data obtained by suspect and non-target screening analyses with LC-HRMS? 14th annual LC/MS/MS workshop on environmental applications and food safety, Barcelone, Espagne, 27 juin 2018.**
- Elkefy I., 2017. Suivi de la qualité de la matière organique d'eaux résiduaires brutes et traitées. Rapport de stage de Master 1 Ecotoxicologie et Chimie de l'Environnement, Université de Bordeaux, 17 pp.
- Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y.-H., Choi K., 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. *Water Res* 36:859-870.
- Khamis K., Bradley C., Hannah D.M., 2018. Understanding dissolved organic matter dynamics in urban catchments: insights from *in situ* fluorescence sensor technology. *WIREs Wat* 5:e1259.
- Kiss A., Bergé A., Domenjoud B., *et al.*, 2017. Chemometric and high-resolution mass spectrometry tools for the characterization and comparison of raw and treated wastewater samples of a pilot plant on the SIPIBEL site. *Environ Sci Pollut Res* 25:9230-9242.
- Leenheer J.P., Croué J., 2003. Aquatic organic matter. Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. *Environ Sci Technol* 37:19A-26A.
- McElmurry S.P., Long D.T., Voice T., 2014. Stormwater dissolved organic matter: Influence of land cover and environmental factors. *Environ Sci Technol* 48:45-53.
- Mangal V., Shi Y.X., Guéguen C., 2017. Compositional changes and molecular transformations of dissolved organic matter during the arctic spring floods in the lower Churchill watershed (Northern Manitoba, Canada). *Biogeochem* 136:151-165.
- Martin-Mousset B., Croué J.P., *et al.*, 1997. Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters. *Water Res* 35:985-996.
- Masson M., Blanc G., Schäfer J., Parlanti E., Le Coustumer P., 2011. Copper addition by organic matter degradation in the freshwater reaches of a turbid estuary. *Sci Total Environ* 409:1539-1549.**
- Masson M., Guigues N., Arhror M., Forquet N., Raveau S., 2017. Caractérisation des matières organiques par les sondes spectrophotométriques UV-Vis – tests préliminaires en laboratoire sur des eaux résiduaires. Rapport d'étape AQUAREF, 40 pp.**
- Masson M., Arhror M., Brosse-Quilgars C., Richard L., Vivaldi J., Elfeky I., Schrader R., Bonnefille B., Parlanti E., Miège C. Caractérisation intégrée de la matière organique dissoute d'eaux résiduaires. *ResMO2018*, Trégastel, France, 4-7 fév. 2018a.**
- Masson M., Angot H., Le Bescond C., Launay M., Dabrin A., Miège C., *et al.*, 2018b. Sampling of suspended particulate matter using particle traps in the Rhône River: Relevance and representativeness for the monitoring of contaminants. *Sci Total Environ* 637-638:538-549.**
- Matar Z., 2013. Influence de la matière organique dissoute d'origine urbaine sur la spéciation et la biodisponibilité des métaux dans les milieux récepteurs anthropisés. *Thèse, Université Paris-Est*, 258 pp.
- Matar Z., Soares Pereira C., Chebbo G., Uher E., Troupel M., *et al.*, 2015. Influence of effluent organic matter on copper speciation and bioavailability in rivers under strong urban pressure. *Environ Sci Pollut Res* 22:19461-19472.
- Michael-Kordatou I., Michael C., Duan X., He X., Dionysiou D.D., *et al.*, 2015. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. *Water Research* 77:213-248.
- Murphy K.R., Stedmon C.A., Graeber D., Bro R., 2013. Fluorescence spectroscopy and multi-way techniques. PARAFAC. *Anal Methods* 5:6557-6566.
- Parlanti E., Dudal Y., Parot J., Fauré M., Cordier M.A., Muller M., Capdeville M.J., Miège C. Caractérisation par fluorescence 3D de la matière organique dissoute au cours de différents procédés de traitement complémentaire des eaux. Colloque national de restitution du projet ECHIBIOTEB (ANR), 3 février 2015, Villeurbanne, France.**
- Pernet-Coudrier B., Clouzot L., Varrault G., Tusseau-Vuillemin M.-H., *et al.*, 2008. Dissolved organic matter from treated effluent of a major wastewater treatment plant: Characterization and influence on copper toxicity. *Chemosphere* 73:593-599.
- Pernet-Coudrier B., Varrault G., Saad M., Croue J.P., Dignac M.-F., Mouchel J.-M., 2011. Characterisation of dissolved organic matter in Parisian urban aquatic systems: predominance of hydrophilic and proteinaceous structures. *Biogeochem* 106:89-106.
- Ramgulam, A. 2017. Mise en place et validation d'une méthode de caractérisation de la matière organique dissoute dans les eaux résiduaires par chromatographie d'exclusion de taille (HP-SEC) couplée à un détecteur UV à barette de diode (PDA). Rapport de stage d'IUT Chimie, Université Claude Bernard Lyon 1, 39 pp.**
- Rathgeb A., Causon T., Krachler R., Hann S., 2017. From the peat bog to the estuarine mixing zone: Common features and variances in riverine dissolved organic matter determined by non-targeted analysis. *Mar Chem* 194:158-167.
- Thibault A., Sourzac M., Anquetil C., Derenne S., Hugué A., Parlanti E., 2017. Approches combinées globales et moléculaires pour le suivi des caractéristiques de la matière organique dans le bassin de la Seine. *Rapport PIREN-Seine phase 7, Axe 2*.
- Williams C.J., Frost P.C., Morales-Williams A.M., Richardson W.B., Chiandet A.S., Xenopoulos M.A., 2016. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems. *Glob Change Biol* 22:613-626.
- Wu F.C., Evans R.D., *et al.*, 2007. Rapid quantification of humic and fulvic acids by HPLC in natural waters. *Appl Geochem* 22:1598-1605.