

PHRESQUES

Capteurs Optiques de Nitrates et Capteur de Productivité Primaire Par Fluorescence Variable

Pascal CLAQUIN, Maël DELOOR, Léo CHASSELIN, Léon SERRE FREDJ, Kmar ATTIA.

Le projet PHRESQUES s'inscrit dans le CPIER Vallée de Seine et est soutenu financièrement par l'AESN et les régions lle de France et Normandie.









Le projet PHRESQUES est labellisé Zone Atelier Seine.





Juin 2024

RÉSUMÉ EXECUTIF

Dans le cadre du projet PHRESQUES phase 2, des travaux ont été menés sur l'innovation liée aux capteurs optiques pour mesurer les cycles biogéochimiques, en particulier la production primaire et les nitrates dans l'estuaire de la Seine. L'objectif était d'évaluer la robustesse des capteurs optiques, dans un environnement estuarien caractérisé par une forte turbidité et un gradient de salinité variable. Ces tests visaient à permettre des mesures en continu et à haute fréquence. Trois types de capteurs optique de nitrates OPUS adaptés aux eaux douces, saumâtres et marines ont été utilisés ainsi qu'un capteur NitraLED associé aux sondes YSI déployées dans le réseau SYNAPSES. Un capteur de fluoresnce variable, LabSTAF a été testé pour mesurer les paramètres phtosynthétiques du phytoplancton nécessaire pour estimer la production primaire autochtone de l'estuaire.

Les résultats des tests ont montré que le capteur OPUS, adapté aux eaux douces, saumâtres et marines, était efficace malgré les défis posés par la matrice environnementale. Les mesures ont été validées en laboratoire, et in situ, démontrant une corrélation élevée avec les méthodes de référence pour les nitrates jusqu'à des concentrations de 250 µmol.L⁻¹ où les valeurs sont précises et justes, mais aussi au delà avec une précision constante mais une justesse légèrement décroissante suivant la configuration du capteur. Nos résultats montrent, qu'il est recommandé de déterminer et vérifier régulièrement la constante de chaque capteur pour corriger l'offset et d'adapter la longueur du trajet optique en fonction des conditions de turbidité pour améliorer la précision des mesures. Ces choix devront être adaptés à la position des stations de mesures le long de l'estuaire. Les suivis in situ le long de l'estuaire de Seine associés aux tests en laboratoire nous amène à recommander l'OPUS BRACK pour un déploiement en estuaire de Seine. Une réflexion sur la longueur du trajet optique choisi devra avoir lieu, une réduction de celui-ci à 5 mm pourrait être pertinent. En revanche Les capteurs NitraLED montrent une précision variable selon la salinité et la turbidité. Ils sont précis pour des concentrations de nitrates supérieures à 25 µmol.L⁻¹ en conditions de salinité et de turbidité nulle, mais leur précision diminue avec la turbidité, rendant leur utilisation déconseillée en estuaire de Seine pour des mesures fiables. Le test réalisé en estuaire avec ce capteur a été désastreux.

Le capteur LabSTAF pour la production primaire montre une dépendance significative à la turbidité, affectant les mesures de fluorescence variable. Des corrections basées sur la concentration en matières en suspension (MES) sont nécessaires pour assurer la précision des mesures en estuaire. Il est recommandé pour les mesures en Seine de faire un contrôle régulier de la chambre de mesure. La non correction des mesures du LabSTAF par la turbidité génère des erreurs de 3 à 5% sur les mesures des paramètres photosynthétiques réalisées in situ.

Pour les installations à long terme en mer comme pour la bouée SMILE, un rinçage fréquent avec un acide faible est nécessaire pour limiter le développement du biofouling. Pour une utilisation continue sur une station de mesure en estuaire de Seine, un système de rinçage automatique de la chambre de mesure doit être développé pour maintenir la précision des mesures en conditions de haute turbidité. Tant que ce point ne sera pas solutionné, nous ne recommandons pas son installation en estuaire. En revanche Le LabSTAF est recommandé pour les campagnes de remontée de la Seine et peut être programmé pour fonctionner de manière semi-autonome. Une nouvelle série de calibration des données LABSTAF versus ¹³C serait à réaliser de l'amont à l'aval.

En conclusion, le capteur OPUS BRACK sont les plus adaptés pour les mesures de nitrates dans l'estuaire de la Seine, nécessitant un suivi de la calibration et un choix pertinent de trajet optique. Les capteurs NitraLED sont très limités en conditions de turbidité et sont pas recommandé en estuaire, tandis que le LabSTAF est utilisable pour les campagnes de mesure en Seine mais une installation en pleine autonomie comme sur la bouée SMILE n'est pour l'instant pas indiqué.

Ces résultats soutiennent l'intégration future de ces technologies dans les réseaux d'observation de l'estuaire, améliorant ainsi notre compréhension et notre capacité à gérer ces habitats essentiels.

SCIENTIFIQUES AYANT PARTICIPES

• Equipe 1 : UMR-BOREA, CREC Station Marine - Université de Caen Normandie,

Coordination scientifique : Pascal CLAQUIN

Autres chercheurs (ou équivalents) : Maël Deloor (IE), Léo Chasselin (AI), Orianne Jolly (IE), Léon Serre-Fredj (IR)

Remerciements

Nous remercions le CREC de L'UniCaen pour l'aide technique et administrative et GIP Seine Aval pour la coordination générale du PHRESQUES. Nous remercions Kmar ATTIA qui a réalisé un stage au sein de notre équipe.

INTRODUCTION

Dans le cadre de PHRESQUES phase 2, outre la gestion de la station SMILE, BOREA/CREC est impliqué dans la tâche dite d'innovation, et en particulier dans les tests de capteurs innovants liés aux cycles biogéochimiques. Lors de ce travail, nous avons évalué la robustesse des mesures de production primaire et de nitrates via l'utilisation des capteurs optiques dans l'estuaire de Seine qui présente une forte turbidité et un gradient de salinité qui peuvent affecter les mesures. Nous avons également évalué la possibilité d'utiliser ces capteurs *in situ* pour des mesures à haute fréquence.

Contexte :

Les capteurs de sels nutritifs actuellement opérationnels pour le suivi en continu sont des autoanalyseurs nécessitant une maintenance relativement lourde (cf. les tests des auto-analyseurs de sels nutritifs réalisés dans PHRESQUES 1). Ainsi, dans le cadre de Phresques 2, la faisabilité des mesures en continu de nitrate par capteurs optiques est testée. L'objectif est donc de pouvoir mettre en place des mesures de nitrate via l'utilisation d'un capteur optique le long du continuum. À notre connaissance, deux types de capteurs sont disponibles sur le marché pour les eaux douces et marines : le SUNAV2 de SATLANCTIC, qui est la nouvelle génération du capteur SUNA issu de l'ISUS de SATLANCTIC, et le capteur OPUS de TRIOS (Nehir et al., 2021 ; Dong et al, 2024 ; Liu et al, 2023). Un capteur uniquement dédié aux eaux douces est également disponible (NitraLED) et adapter aux sondes YSI EXO2.

Lors du projet SMILE2, notre équipe a eu un bon retour d'expérience avec le capteur OPUS de TRIOS, qui est moins coûteux que le SUNAV2. Le capteur OPUS est actuellement installé sur la bouée SMILE. Ces mesures optiques ne sont pas insensibles à la matrice (concentration en matière organique, inorganique dissoute, salinité), mais les résultats présentés dans les publications montrent une bonne fiabilité des données, surtout lorsqu'un suivi basse fréquence permet d'évaluer d'éventuelles dérives.

BOREA, avec l'appui des moyens techniques et de gestion du CREC, a réalisé des tests de ces mesures en fonction du gradient halin et de la turbidité. Ces tests sont effectués en laboratoire, en mésocosme et in situ afin de fiabiliser les mesures le long du continuum.

Concernant la production primaire, Lors du projet PROUESSE (GIP SA 5), des approches méthodologiques similaires à celles proposées par Napoléon et Claquin (2012) ainsi que Morelle et Claquin (2018) ont permis de quantifier la production primaire phytoplanctonique dans l'estuaire aval (Morelle et al., 2017 ; Morelle et al., 2018a), mettant en évidence l'importance de cette mesure. Forts de cette expérience et de celle acquise avec la bouée SMILE, l'équipe BOREA-CREC a proposé d'implémenter ce type de mesure à la station « Estuaire » initialement prévue et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

La bouée SMILE était équipée d'un fluorimètre Fast Repetition Rate Fluorometer (FRRf, FastAct PTX ; Chelsea Technologies, West Molesey, Royaume-Uni) piloté par un PC embarqué. Ce fluorimètre a déjà fait ses preuves sur la bouée SMILE, et nous avons pour objectif de l'installer à la station de Honfleur. Au cours du projet PHRESQUE2 et SARTRE (GIP SA), une nouvelle génération de capteur a été commercialisé.

Le capteur FRRf a r évolué vers une version appelée "LabStaf", encore plus sensible. Nous avons ainsi dans le cadre de PHRESQUES 2 mis en en œuvre cette nouvelle version, en cohérence avec l'évolution de la station SMILE. Comme pour les capteurs optiques de nitrate, les tests ont été réalisés du laboratoire à l'*in situ* notamment lors de campagnes le long du continuum (Serre-Fredj et al 2023).

Plusieurs OPUS-TRIOS (nitrate optique) et un LabSTAF (production primaire) ont été testés en laboratoire, en mésocosme et in situ (Fig. 1). Associé à ces tests, une sonde YSI EXO2 équipée d'un capteur NitraLED pour la mesure des nitrates a été acquise récemment et testé en laboratoire pour répondre aux attentes du projet SYNAPSES du GIP SA.



Figure 1 : Schémas résumant les travaux réalisés

TITRE DE PARTIE

I. Capteur Optique de nitrate : OPUS

Dans le cadre de Phresques 2, la faisabilité de mesures en continu de nitrates en estuaire par un capteur optique a été testée. L'objectif est de pouvoir mettre en place des mesures de nitrates *via* l'utilisation de ce type de capteur le long du continuum. Un capteur OPUS de TRIOS calibré pour le milieu a déjà été testé avec succès dans le cadre du projet SMILE et il est installé depuis 2018 sur la bouée. L'objectif du projet PHRESQUES 2 est d'installer ce type de capteur à l'amont de l'estuaire, en eau douce à proximité de Poses et à l'aval de l'estuaire, entre Fatouville et Honfleur, en eau saumâtre et fortement turbide afin d'avoir un continuum entre l'aval (Poses) la baie de Seine (Bouée SMILE).

Le principe de fonctionnement du capteur OPUS est le suivant. La forte absorption dans l'UV des ions nitrates a permis de développer des capteurs capables d'utiliser cette propriété pour quantifier la concentration des nitrates. Cette méthode est cependant sensible aux interférences des fortes concentrations en ions chlorure et bromure présents dans l'eau de mer, qui ont également une forte absorbance dans l'UV. Une séparation des spectres d'absorption des éléments permet d'isoler le signal propre aux nitrates. Cette déconvolution du signal est réalisée lors de la mesure. TriOS, le fabriquant de l'OPUS dispose ainsi d'une gamme spécifique de capteurs pour les eaux marines, saumâtres ou douces.

Ainsi, un opus calibré pour l'eau douce (OPUS FRESH WATER) et un opus calibré pour l'eau saumâtre (OPUS BRACKISH WATER) ont été acquis dans le cadre du projet. Des loggers de type TRIBOX 3 qui permettent de connecter plusieurs capteurs en parallèle ont été acquis afin de permettre le déploiement des OPUS sur des stations de mesures ou lors de campagne en mer. Les loggers TRIBOX 3 disposent du protocole Modbus/RTU pour la communication avec les capteurs et répond également aux commandes Modbus/TCP. Il offre ainsi plusieurs interfaces de communication telles qu'une connexion Ethernet, WiFi, d'un port USB, d'une sortie relais programmable et de six sorties analogiques. Une électrovanne intégrée permet également de piloter une injection d'air comprimé pour le nettoyage automatique des capteurs optiques. Lors de nos campagnes et lors d'essais en laboratoire nous avons ainsi pu connecter un OPUS FRESH WATER, un OPUS BRACKISH WATER, un OPUS SEA WATER plus un capteur TRIOS nanoFLU utilisé pour mesurer le CDOM (« matière organique colorée, substances jaunes »).

Les travaux menés dans le cadre du projet SMILE ont montré que les mesures du capteur OPUS (eau salée) était fiable (Fig. 2). En effet, sur 41 prélèvements SOMLIT réalisés à proximité de la bouée SMILE le coefficient de corrélation linéaire calculé est très élevé pour des mesures in situ (0.886), la pente est voisine de 1 et l'intercepte assez faible (0.18 µmol.L⁻¹) (Fig. 3). Les conclusions des travaux menés sur SMILE indiquent que les données produites par le capteur OPUS en eau de mer peuvent pleinement être utilisées pour suivre la dynamique des nitrates dans cet écosystème. La concentration en nitrates des écosystèmes côtiers étant un paramètre clé pris en compte par les politiques de gestion mise en place au niveau des bassins versants, il est essentiel de tester ce type capteur dans les estuaires de l'amont à l'aval.



Figure 2 : Comparaison des données nitrates OPUS - SMILE et SOMLIT (Projet SMILE2)



Figure 3 : Régression linéaire entre les données nitrates OPUS - SMILE et SOMLIT (Projet SMILE2)

Des expérimentations ont été effectuées en laboratoire, en mésocosmes et *in situ*. Les capteurs acquis dans le cadre du projet PHRESQUES 2 pour les eaux douce et saumâtre ont été utilisé en parallèle d'un capteur eau de mer déjà mise en œuvre au CREC/BOREA. Nous avons profité des remontées de l'estuaire de Seine (remontée AESN) dans le cadre du projet SARTRE pour tester ces capteurs *in situ* le long du continuum. Ces campagnes se sont prolongées en 2022 au-delà du projet SARTRE.

En fonction des capteurs OPUS utilisés la largeur de la chambre de passage (path lenght) n'était pas la même. La largeur de cette chambre doit être ajustée en fonction de la concentration en nitrates et de la turbidité. Plus la chambre de passage est large, plus le capteur est sensible est peut mesurer de faibles concentrations en nitrates mais plus il est sensible à la turbidité et sature plus rapidement aux fortes concentrations. Ainsi, nous avons choisi une chambre de passage de 20mm pour les mesures en eau de mer (concentration plus faible et plus faible turbidité), et une chambre de passage deux fois plus étroite, 10 mm, pour les OPUS calibrés pour l'eau douce et l'eau saumâtre. En effet, L'OPUS a un spectre d'analyse entre 210 et 360 nm. La longueur d'onde d'analyse de la concentration des nitrites et des nitrates est à 210 nm. Pour une mesure optimale de nitrates, la valeur d'absorption ne doit pas dépasser 2,5 AU. Si la valeur d'absorption vient à dépasser 3 AU, soit la mesure de nitrate varie considérablement soit la mesure est impossible. C'est pourquoi, le constructeur préconise des valeurs d'absorbance pour les mesures en nitrate comprises entre 0.2 et 2.5 d'absorbance. La taille de la longueur du « trajet optique » doit être choisi en fonction de l'absorption du milieu. En sachant que la valeur de turbidité peut venir hautement interférer la mesure d'absorption du nitrate. Pour une longueur de « trajet optique » de 20 mm l'optimal de mesure est entre 0.035 et 1.8 mg.L⁻¹ de N-NO₃. Soit de 2.5 à 128 μ mol.L⁻¹ de NO₃. Pour une longueur de « trajet optique » de 10 mm l'optimal de mesure est entre 0.07 et 3.6 mg.L⁻¹ de N-NO₃. Soit de 5 à 257 µmol.L⁻¹ de NO₃. L'article de Nehir et al., 2021 expose en détail les principes et les limites de mesure des capteurs OPUS.



Figure 4 : Schéma de la cellule de mesure du Capteur OPUS - TriOS d'après Nehir et al 2021

1. Expérimentation en laboratoire : Effets de la turbidité et de la salinité sur les mesures OPUS Trios

Les expérimentations en laboratoire se sont attachées à tester l'effet de turbidité et de la salinité sur la validité des données. Nous avons testé le logger Tribox d'OPUS qui semble bien adapté aux besoins des stations PHRESQUES. La liste des expérimentations réalisées est détaillée ci-dessous. Des mesures de nitrates par une méthode chimique (méthode de référence du SOMLIT) ont été réalisées en parallèle afin de valider les données OPUS.

Quatre sondes OPUS ont été testées en parallèle : Un OPUS « FRESH WATER » avec une longueur de « trajet optique » de 10 mm et un optimal de mesure situé entre 5 et 257 µmol.L⁻¹ de NO₃ (FRESH), un OPUS « BRACKISH WATER », lui aussi avec une longueur de « trajet optique » de 10 mm et un optimal de mesure situé entre 5 et 257 µmol.L⁻¹ de NO₃ (BRACK) et deux OPUS « SEA WATER » avec pour ceux-ci une longueur de « trajet optique » de 20 mm et un optimal de mesure situé par conséquent entre 2.5 et 128 µmol.L⁻¹ de NO₃ (SALT 1 et SALT 2). Les OPUS ont également un contrôle interne de la qualité des données en fonction de leur configuration. Ce contrôle se fait à deux longueurs d'onde : 210 et 360 nm. Trois classes de couleur sont ensuite définies : vert (donnée OK), orange (donnée Moyenne), rouge (donnée OUT). Nous avons ce code couleur sur nos graphiques avec la légende « limite ». Les figures de synthèse des données reprennent également ce code couleur.

Après de nombreux tests préliminaires nous avons défini des séries d'expérimentations pour comparer les capteurs. Les principaux résultats sont synthétisés ci-après.

Nous nous sommes attachés à caractériser l'effet de la salinité et de la turbidité sur les mesures optiques de nitrates. Six expérimentations ont été réalisées en triplicat afin de tester une gamme de concentration de nitrates (0, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 700 et 750 μ mol.L⁻¹) dans six conditions différentes.

- Gamme de nitrate appliquée avec différentes concentrations de MES : 0.1, 0.25 et 0.5 g.L⁻¹ soit respectivement 37.5, 100 et 250 NTU et une salinité de zéro (MES composé d'Argile Verte à 100%).
- Gamme de nitrate appliquée avec une salinité différentes de 5 et de 10 g.L⁻¹ et une turbidité de zéro. La salinité est obtenue à partir d'eau de mer artificiel réalisée à base de Red Sea Salt)
- Gamme de nitrate appliquée sur des conditions de salinité et de turbidité nulle.

Un second type d'expérimentation a été réalisé en triplicat. Il s'agissait de mesurer à une concentration de nitrate constante (100 μ mol.L⁻¹), à une salinité de zéro, l'effet sur la mesure de nitrate de l'augmentation des MES de 0 et à 4.5 g.L⁻¹ au cours du temps.

Afin de comparer les mesures de l'OPUS avec les concentrations de référence nous avons estimé l'Erreur Quadratique Moyenne (EQM), en anglais Mean Squared Error (MSE), est une mesure statistique utilisée pour évaluer la qualité d'un modèle de prédiction. Elle calcule la moyenne des carrés des erreurs, c'est-à-dire la différence entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs réelles. Mathématiquement, elle est définie par la formule suivante :

$$EQM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - y_i)^2$$

où :

- *n* est le nombre total d'observations,
- x_i est la valeur réelle pour l'observation i,
- **y**_i est la valeur prédite pour l'observation i.

L'EQM permet de mesurer la justesse des OPUS, une EQM plus faible indique une meilleure justesse de mesure, cela signifie que les valeurs mesurées optiquement sont proches des valeurs mesurées chimiquement. Cette mesure de comparaison s'exprime en valeur absolue dans la même unité que les valeurs comparé, ici en μ mol.L⁻¹.

Nous avons ensuite converti les EQM estimés en EQMn avec la formule suivante :

$$EQMn = EQM \cdot \frac{100}{y_i}$$

L'EQMn permet de mesurer la précision des OPUS, une EQMn plus faible indique une meilleure précision de mesure, cela signifie que la moyenne des valeurs mesurées optiquement sont proches des moyennes des valeurs mesurées chimiquement. Cette mesure de comparaison s'exprime en pourcentage.

Nous présentons ici uniquement les EQM et EQMn, les données brutes sont disponibles sur demande (elles sont placées sur un cloud).



Figure 5 : Erreur Quadratique Moyenne (EQM) entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS pour une turbidité et une salinité égale à zéro. Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹. Des triplicats indépendants ont été réalisés pour chaque mesure OPUS FRESH trajet optique de 10mm , OPUS BRACK trajet optique de 10mm, OPUS SALT 1 trajet optique de 20mm, OPUS SALT 2 trajet optique de 20mm . Les limites correspondent à la situation des valeurs d'absorbances à 210nm et 360nm en comparaison aux gammes de valeurs préconisés par Trios (Ok = valeurs à l'intérieur des gammes pour les deux mesures d'absorbances, Out = une des deux mesures est hors gamme).

La figure 5 montre une très forte corrélation entre les valeurs optiques et les valeurs théoriques pour l'ensemble des capteurs OPUS, avec des concentrations en nitrates comprises entre 2 et 100 μ mol.L⁻¹ (EQM < 10 μ mol.L⁻¹). Les capteurs OPUS équipés d'une chambre de mesure avec un trajet optique de 10 mm fournissent des valeurs précises jusqu'à des concentrations de NO₃ de 250 μ mol.L⁻¹. Au-delà de ces concentrations, les EQM deviennent systématiquement supérieurs à 10 μ mol.L⁻¹. Ces résultats confirment la précision des mesures réalisées à l'aide des OPUS lorsque les valeurs d'absorbance à 210 nm et 360 nm restent dans les gammes préconisées par Trios. De plus, même lorsque l'absorbance à 210 nm est inférieure aux valeurs préconisées, les concentrations de NO₃ mesurées restent stables.

L'ordonnée à l'origine des droites de régression pour les valeurs comprises dans l'intervalle]0 ; 100[tend vers 0, ce qui correspond au « biais » de mesure. On peut alors obtenir des valeurs de NO₃ précises pour ces faibles concentrations si l'équation des droites de régression dans cet intervalle s'avère être une constante propre à chaque OPUS. Il est donc recommandé de déterminer cette constante (offset) pour chaque instrument utilisé et de vérifier toute éventuelle dérive dans le temps.



Figure 6 : Erreur Quadratique Moyenne normalisée (EQMn) entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS pour une turbidité et une salinité égale à zéro. Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹. Des triplicats indépendants ont été réalisés pour chaque mesure OPUS FRESH trajet optique de 10mm , OPUS BRACK trajet optique de 10mm, OPUS SALT 1 trajet optique de 20mm, OPUS SALT 2 trajet optique de 20mm . Les limites correspondent à la situation des valeurs d'absorbances à 210nm et 360nm en comparaison aux gammes de valeurs préconisés par Trios (Ok = valeurs à l'intérieur des gammes pour les deux mesures d'absorbances, Out = une des deux mesures est hors gamme).

Lorsque l'erreur quadratique est normalisée (Fig. 6), les concentrations de NO₃ inférieures à 100 μ mol.L-1 présentent des valeurs élevées. En effet, ces valeurs reflètent une erreur constante (offset) qui correspondent à l'ordonnée à l'origine des droites de régression linéaire décrites dans la figure précédente. Comme ces valeurs d'EQM sont inférieures à 10 μ mol.L⁻¹, elles sont considérées comme négligeables en estuaire de Seine. Pour les valeurs de NO₃ supérieures à 200 μ mol.L⁻¹, dont les EQM dépassent 10 μ mol.L⁻¹, on observe que pour l'OPUS FRESH, les EQMn sont supérieurs à 15 %. La justesse, représentée par l'EQM, et la précision, représentée par l'EQMn, de ce capteur peuvent être décrites comme mauvaises. Les valeurs de NO₃ mesurées sont alors considérées comme trop éloignées des valeurs attendues.

Les EQMn se situent systématiquement en dessous de 5 % pour l'OPUS BRACK et en dessous de 10 % pour les OPUS SALT 1 et SALT 2 lorsque les valeurs de NO₃ attendues sont supérieures ou égales à 100 μ mol.L⁻¹ et inférieures ou égales à 500 μ mol.L⁻¹. Les EQMn des OPUS BRACK et SALT 2 restent en dessous de 8 % pour toutes les concentrations de NO₃ testées, tandis que l'OPUS SALT 1 dépasse les 10 % pour les concentrations de NO₃ de références supérieures à 500 μ mol.L-1. La justesse des capteurs (illustrée par l'EQM) n'est pas satisfaisante aux concentrations de NO₃ mesurées décrites dans la figure 5. En revanche, la précision représentée par l'EQMn est stable (variance faible, cf Annexe 1) et permet de fournir une estimation robuste (EQMn < 10 %) des concentrations élevées de NO₃ avec ces trois OPUS



Figure 7 : Valeur des EQM déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à trois concentrations de MES (0,1; 0,25 et 0,5 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹. Des triplicats indépendants ont été réalisés pour chaque mesure OPUS FRESH trajet optique de 10mm , OPUS BRACK trajet optique de 10mm, OPUS SALT 1 trajet optique de 20mm, OPUS SALT 2 trajet optique de 20mm . Les limites correspondent à la situation des valeurs d'absorbances à 210nm et 360nm en comparaison aux gammes de valeurs préconisés par Trios (Ok = valeurs à l'intérieur des gammes pour les deux mesures d'absorbances, Out = une des deux mesures est hors gamme).

La figure 7 montre que l'OPUS FRESH est capable de fournir des valeurs de nitrates fiables jusqu'à 100 μ mol.L⁻¹ lorsque les concentrations de MES sont de 0.1 g.L⁻¹. Pour des concentrations de MES de 0.25 g.L⁻¹, les mesures d'absorbance à 210 nm et 360 nm sont hors gamme. Cependant, on obtient des valeurs de NO₃ acceptables jusqu'à une concentration de 25 μ mol.L⁻¹ (EQM < 10 μ mol.L⁻¹).

Concernant l'OPUS BRACK, lorsque les concentrations de MES sont de 0.1 g.L⁻¹, le comportement du capteur est identique à celui de l'OPUS FRESH jusqu'à une concentration de 100 μ mol.L⁻¹ de nitrate, mais les valeurs apparaissent acceptables jusqu'à 250 μ mol.L⁻¹, malgré des valeurs d'absorbance à 210 nm légèrement au-dessus de la gamme préconisée. Avec une concentration en MES de 0.25 g.L⁻¹, l'OPUS BRACK fournit des valeurs de NO₃ acceptables jusqu'à 100 μ mol.L⁻¹ (EQM < 10 μ mol.L-1), malgré des mesures d'absorbance à 210 nm et 360 nm hors gamme.

Les OPUS à long trajet optique (SALT 1 et SALT 2) sont logiquement plus sensibles à la turbidité. Seules les mesures à une concentration en MES de 0.1 g.L⁻¹ ont fonctionné. Pour cette concentration en MES, la justesse des valeurs est comparable à celle des mesures effectuées à 0 g.L⁻¹. Aucune valeur de NO₃ n'a pu être mesurée avec aucun des OPUS testés avec une concentration en MES de 0.5 g.L⁻¹. L'utilisation des OPUS avec les configurations testées n'est donc pas recommandée pour ces fortes valeurs de MES. En réduisant le trajet optique des OPUS, des mesures à des turbidités plus élevées pourraient être réalisées. La réduction du trajet diminuerait la sensibilité aux faibles concentrations de NO₃, ce qui n'est pas problématique en estuaire de Seine.



Comportement des différents OPUS dans la mesure de NO3 en fonction de la turbidité

Figure 8 : EQMn déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à 3 concentrations de MES (0,1 ; 0,25 et 0,5 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en µmol.L⁻¹. Des triplicats indépendants ont été réalisés pour chaque mesure OPUS FRESH trajet optique de 10mm , OPUS BRACK trajet optique de 10mm, OPUS SALT 1 trajet optique de 20mm, OPUS SALT 2 trajet optique de 20mm . Les limites correspondent à la situation des valeurs d'absorbances à 210nm et 360nm en comparaison aux gammes de valeurs préconisés par Trios (Ok = valeurs à l'intérieur des gammes pour les deux mesures d'absorbances, Out = une des deux mesures est hors gamme).

Pour la figure 8, tout comme pour la figure 6, les concentrations de NO₃ inférieures à 100 µmol.L⁻¹ montrent des valeurs élevées. En effet, ces valeurs reflètent des erreurs quadratiques moyennes (EQM) constantes (offset) et correspondent à l'ordonnée à l'origine des droites de régression linéaire décrites dans la figure précédente. Comme ces valeurs d'EQM sont inférieures à 10 µmol.L⁻¹, elles sont considérées comme justes. Pour les valeurs de NO₃ supérieures à 200 µmol.L⁻¹, dont les EQM dépassent 10 µmol.L⁻¹, on remarque que pour l'OPUS FRESH, les EQMn sont supérieurs à 10 %. La justesse, représentée par l'EQM, et la précision, représentée par l'EQMn, de ce capteur peuvent être décrites comme mauvaises. Les valeurs de NO₃ mesurées sont alors considérées comme trop éloignées des valeurs attendues. Avec les trois autres OPUS (BRACK, SALT 1 et SALT 2), les mesures de NO3 supérieures à 200 µmol.L⁻¹ effectuées avec une concentration de 0.1 g.L⁻¹ de MES ont une meilleure justesse ainsi qu'une meilleure précision qu'à 0 g.L⁻¹ de MES pour toutes les concentrations de NO₃ testées. Cependant, dans tous les cas, les valeurs d'absorbance à 210 nm et 360 nm se situent hors gamme. À une concentration en MES de 0.25 g.L⁻¹, l'OPUS BRACK est précis pour toutes les valeurs de NO₃ supérieures à 100 μ mol.L⁻¹ (EQMn < 10 %), malgré des valeurs d'absorbance à 210 nm et 360 nm hors gamme. Comme indiqué précédemment, aucune valeur de NO₃ n'a pu être mesurée avec aucun des OPUS testés à une concentration en MES de 0.5 g.L⁻¹. Un changement de configuration des OPUS est recommandé dans ce cas.



Comportement des différents OPUS dans la mesure de NO3 en fonction de la salinité

Figure 9 : EQM déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à trois salinité (0; 5 et 10 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹. Des triplicats indépendants ont été réalisés pour chaque mesure OPUS FRESH trajet optique de 10mm, OPUS BRACK trajet optique de 10mm, OPUS SALT 1 trajet optique de 20mm, OPUS SALT 2 trajet optique de 20mm . Les limites correspondent à la situation des valeurs d'absorbances à 210nm et 360nm en comparaison aux gammes de valeurs préconisés par Trios (Ok = valeurs à l'intérieur des gammes pour les deux mesures d'absorbances, Out = une des deux mesures est hors gamme).

La figure 9 indique que l'OPUS FRESH ne fournit pas de valeurs fiables pour des salinités de 5 et 10 g.L-1 (EQM > 10 µmol.L-1), bien que les valeurs d'absorbance à 210 nm et 360 nm soient situées dans la gamme. Cela signifie que ce capteur ne peut pas être utilisé en eau saumâtre. L'OPUS BRACK montre des résultats similaires à l'OPUS FRESH, sauf pour les mesures de concentrations de nitrate de 250 µmol.L⁻¹, pour lesquelles les valeurs sont précises dans les deux conditions de salinité testées. Concernant les OPUS SALT 1 et SALT 2, jusqu'à 100 µmol.L⁻¹ les mesures sont bonnes (justes et précises). Les critères de justesse dépassent légèrement le seuil de 10 µmol.L⁻¹ à 250 µmol.L⁻¹ pour les mesures effectuées à 5 et 10 g.L⁻¹.Même si les absorbances à 210 nm et à 360 nm se situent hors gamme nous pouvons les considérer comme justes. Ces résultats montrent que les capteurs OPUS SALT 1 et SALT 2 sont moins affectés par des variations de salinité, offrant une meilleure performance pour les mesures de NO₃ en conditions saumâtres. En revanche, l'OPUS FRESH et l'OPUS BRACK sont plus sensibles aux changements de salinité, ce qui limite leur utilisation dans ces environnements. En conclusion, pour des mesures précises de NO₃ en conditions saumâtres, les capteurs OPUS SALT 1 et SALT 2 sont préférables pour des concentrations supérieures 5 g.L⁻¹. Le capteurs OPUS BRACK, bien qu'efficaces dans des conditions de salinité plus basses, montrent des limites significatives lorsque la salinité augmente. Le capteur OPUS FRESH ne supporte pas les augmentations de salinité. Ces observations sont cruciales pour le choix des capteurs en fonction des conditions spécifiques de l'environnement de mesure.



Comportement des différents OPUS dans la mesure de NO3 en fonction de la salinité

Figure 10 : EQMn déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à trois salinité (0; 5 et 10 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹. Des triplicats indépendants ont été réalisés pour chaque mesure OPUS FRESH trajet optique de 10mm, OPUS BRACK trajet optique de 10mm, OPUS SALT 1 trajet optique de 20mm, OPUS SALT 2 trajet optique de 20mm. Les limites correspondent à la situation des valeurs d'absorbances à 210nm et 360nm en comparaison aux gammes de valeurs préconisés par Trios (Ok = valeurs à l'intérieur des gammes pour les deux mesures d'absorbances, Out = une des deux mesures est hors gamme).

Pour la figure 10, tout comme pour les figures 6 et 8, les concentrations de NO₃ inférieures à 100 µmol.L⁻¹ montrent des valeurs élevées. En effet, ces valeurs reflètent des erreurs quadratiques moyennes (EQM) constantes et correspondent à l'offset décrit précédemment. Comme ces valeurs d'EQM sont inférieures à 10 µmol.L⁻¹, elles sont considérées comme justes. Pour les valeurs de NO₃ supérieures à 200 μmol.L⁻¹, dont les EQM dépassent 10 μmol.L⁻¹, on remarque que pour l'OPUS FRESH, les EQMn sont supérieurs à 10 %. La justesse, représentée par l'EQM, et la précision, représentée par l'EQMn, de ce capteur peuvent être décrites comme mauvaises. Les valeurs de NO₃ mesurées sont alors considérées comme trop éloignées des valeurs attendues. Avec les trois autres OPUS (BRACK, SALT 1 et SALT 2), les mesures de NO₃ situées dans l'intervalle de 200 à 600 μmol.L⁻¹, effectuées avec des salinités de 5 et 10 g.L⁻¹, sont précises (EQMn < 10 %). Pour les mesures de NO₃ supérieures à 600 µmol.L⁻¹, l'OPUS BRACK ne fournit des valeurs précises que jusqu'à 700 µmol.L⁻¹ pour une salinité de 5 g.L⁻¹. Pour toutes les salinités testées, l'OPUS SALT 1 ne peut pas être considéré comme précis pour des mesures de NO₃ supérieures à 600 μ mol.L⁻¹ (EQMn > 10 %), alors que l'OPUS SALT 2 reste précis (EQMn < 10 %). En résumé, la figure 10 montre que les capteurs OPUS BRACK, SALT 1 et SALT 2 offrent une meilleure précision pour les mesures de NO3 dans des environnements à salinité variable, en particulier pour les concentrations de NO₃ allant jusqu'à 600 μmol.L⁻¹. L'OPUS FRESH, en revanche, montre des limitations significatives au-delà de 200 µmol.L⁻¹.





Concentration en MES (g.L⁻¹)

Figure 11 : Résumé de la qualification des données issus des OPUS testés dans différentes conditions de concentrations en MES. (\blacksquare = Juste (EQM < 10 µmol.L⁻¹) et précis (si >100 µmol.L⁻¹ -> EQMn <10 %), \blacksquare = Pas Juste (EQM > 10 µmol.L⁻¹) mais précis (EQMn < 10 %), \blacksquare = Ni juste (EQM > 10 µmol.L⁻¹), ni précis. (EQMn > 10 %))



OPUS testé

Salinité (g.L⁻¹)

Figure 12 : Résumé de la qualification des données issus des OPUS testés dans différentes conditions de salinité. (\blacksquare = Juste (EQM < 10 µmol.L⁻¹) et précis (si >100 µmol.L⁻¹ -> EQMn <10 %), \blacksquare = Pas Juste (EQM > 10 µmol.L⁻¹) mais précis (EQMn < 10 %), \blacksquare = Ni juste (EQM > 10 µmol.L⁻¹), ni précis. (EQMn > 10 %))

Les figures 11 et 12 résument les résultats des différents tests réalisés. Ces résultats montrent que les valeurs de nitrates mesurées au-delà des préconisations du constructeur peuvent rester cohérentes en fonction de la configuration des capteurs lorsque les valeurs de NO₃ sont supérieures à 100 μ mol.L⁻¹, ce qui est le cas en estuaire de Seine.

Ces observations suggèrent que, bien que les capteurs soient utilisés dans des conditions non optimales, ils peuvent toujours fournir des mesures fiables de nitrates. Cela est particulièrement pertinent pour les environnements où les concentrations de NO₃ dépassent fréquemment 100 μ mol.L⁻¹, comme l'estuaire de la Seine.



Figure 13 : Valeurs de nitrates mesurées par les capteurs OPUS pour une concentration théorique de 100 µmol.L⁻¹ à des concentration de MES qui varient graduellement dans le temps(0; 0,05 ; 0,1 ; 0,15 ; 0,2 ; 0,25 ; 0,3 ; 0,35 et 0,4 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates mesurées sont exprimées en µmol.L⁻¹.

La figure 13 montre jusqu'à quels niveau de MES en g.L⁻¹ les capteurs OPUS n'est pas impacté pour une mesure de nitrate à une concentration théorique de 100 μ mol.L⁻¹. L'OPUS FRESH est impacté dès 0,2 g.L⁻¹ de MES, l'OPUS BRACK à partir de 0,4 g.L⁻¹ et les OPUS SALT 1 et OPUS SALT 2 à partir de 0,15 g.L⁻¹. Ces observations confirment et affinent les résultats des tests précédents (cf Figure 7, 8 et 11).

2. Expérimentation en Mesocosmes :

Des mesures à haute fréquence (une mesure toutes les 5 minutes) ont été réalisées dans des mésocosmes au CREC à Luc-sur-Mer lors de plusieurs expériences. Dans l'exemple présenté ci-dessous, 200 L d'eau de mer ont été prélevés au large de Luc-sur-Mer en Baie de Seine, avec un ajout de sels nutritifs, dont du nitrate. La consommation de nitrates par le phytoplancton a permis de suivre l'évolution des mesures en fonction du temps et de la variation de la concentration en nitrates. Des mesures de nitrates par une méthode chimique (méthode de référence du SOMLIT) ont été réalisées en parallèle afin de valider les données OPUS. Les mesures présentées à la figure 14 montrent de l'eau de mer enrichie en sels nutritifs afin de déclencher une efflorescence de phytoplancton en mésocosmes. Le développement du phytoplancton s'accompagne d'une consommation en nitrates.



Figure 14 : Evolution de la concentration en nitrates dans un mésocosme en eau de mer réalisé au CREC-Luc-sur-Mer.

3. Expérimentation In situ

Les trois capteurs ont été mis en œuvre simultanément lors d'une remonté de la Seine entre Le Havre et Rouen. Différents OPUS ont été utilisés et une comparaison avec des mesures chimiques de références ont été réalisées. La figure 11 présente les corrélation obtenues sur 6 campagnes avec 8 déploiements d'OPUS.



Figure 15. Remontée de l'estuaire de Seine : Comparaison des concentrations en nitrates mesurées en laboratoire (points noirs) avec les données OPUS de 2021 (points de couleurs). Les données OPUS correspondent à la moyenne des données 5 min avant et 5 min après le prélèvement. Les concentrations de nitrates sont exprimées en µmol.L⁻¹. Bleu OPUS FRESH trajet optique de 20mm ; vert OPUS BRACKISH trajet optique de 10mm ; rouge OPUS SALT 2 trajet optique de 10mm

Sur l'ensemble du continuum, les mesures sont soumises à des variations de salinité et de turbidité. Il a été constaté que l'OPUS SALT 2 présente une faible corrélation avec les mesures physicochimiques. Cette mauvaise corrélation s'explique par les faibles valeurs de nitrates observées à proximité de la zone de turbidité maximale (ZTM). En effet, la longueur de la chambre de mesure, adaptée aux concentrations du site SMILE en baie de Seine, fait que la turbidité affecte fortement la mesure in situ. Le capteur SALT est donc adapté aux faibles turbidités et aux faibles concentrations (Fig. 15).

Le capteur FRESH est fortement perturbé par la salinité, ce qui explique le faible R² observé. Seul l'OPUS BRACK présente une corrélation correcte pour des données in situ qui sont plus bruitées que les données en laboratoire. Cependant, les fortes turbidités au niveau de la ZTM affectent également ses mesures, malgré un trajet optique plus court que celui du SALT. Pour obtenir de meilleures mesures au niveau de la ZTM, il serait nécessaire de réduire ce trajet optique.



Figure 16 : **A** : Valeurs de N-NO₃ en μ mol.L⁻¹ issu de l'OPUS BRACK reportés le long de la Seine pour la remontée du 28 juillet 2022 en fonction de la position GPS (WGS 84) des relevés puis **B** : Valeurs moyennes de Fo, JVPIIm et JVPIIm/Fo issu du LabSTAFF et de N-NO₃ en μ mol.L⁻¹ issu de l'OPUS BRACK par tronçon de 5km de Seine pour la remontée du 28 juillet 2022.



Figure 17 : Valeurs N-NO₃ en μ mol.L⁻¹ obtenu avec l'OPUS BRACK en fonction des saisons pour les remontées de l'année 2022

Suite aux mesures effectuées en 2021, seul le capteur OPUS BRACK a été retenu pour les campagnes de mesures futures. Ce capteur permet de suivre de manière robuste et fiable la dynamique des nitrates sur l'ensemble du continuum.

П. Capteur Optique de nitrate NitraLED- YSI EXO2

1. Expérimentation en laboratoire : Effets de la turbidité et de la salinité sur les mesures de capteurs NitraLED – YSI EXO2

Au cours du projet PHRESQUES 2 alors que nous avions terminé la validation des capteurs OPUS l'achat de capteurs de NitraLED a été réalisé pour équiper les sonde YSI du réseau SYNAPSES (GIP SA). Les premiers tests que nous avions réalisés avec une sonde du réseau SYNAPSES s'était montré désastreuse. Les temps de mis à disposition de la sonde étant contraint, nous avons acquis un capteur NitraLED dans le cadre de PHRESQUES afin d'équiper une sonde YSI de notre unité.

Une série d'expérimentation a ainsi pu être lancée en étant au plus proche des travaux menés sur les capteurs OPUS.

Nous nous sommes attachés une nouvelle fois à caractériser l'effet de la salinité et de la turbidité sur les mesures optiques NitraLED. Six expérimentations ont été réalisées en triplicat afin de tester une gamme de concentration de nitrates (0, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 700 et 750 μmol.L⁻¹) dans six conditions différentes.

- Gamme de nitrate appliquée avec différentes concentrations de MES : 0.1, 0.25 et 0.5 g.L⁻ ¹ soit respectivement 37.5, 100 et 250 NTU et une salinité de zéro (MES composé d'Argile Verte à 100%).
- Gamme de nitrate appliquée avec une salinité différentes de 5 et 10 mg.L-1 soit respectivement 4.3 et de 8.5 PSU et une turbidité de zéro. La salinité est obtenue à partir d'eau de mer artificiel réalisée à base de Red Sea Salt)

Gamme de nitrate appliquée sur des conditions de salinité et de turbidité nulle.



Comportement du capteur YSI Nitraled dans la mesure de NO3 à différentes salinité

Figure 18 : EQM déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à trois salinité (0, 5 et 10 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en µmol.L⁻¹.

La figure 18 montre que les mesures de nitrates effectués avec le capteur YSI Nitraled ont une justesse oscillant entre 5 et 35 µmol.L⁻¹. Ce test révèle que l'augmentation de la salinité a un effet sur la mesure et la rend de moins en moins juste. Ceci peut avoir un impact lors de mesures de valeurs de nitrate inférieurs à 100 µmol.L⁻¹.



Figure 19 : EQMn déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à trois salinité (0, 5 et 10 g.L⁻¹).Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹.

Les EQMn des mesures en deçà des valeurs théorique de 100 μ mol.L⁻¹ de nitrates ne sont pas précises quelque soit la salinité (EQMn > 10%)(Figure 19).La précision du capteur est acceptable (EQMn < 10%) à partir de 100 μ mol.L⁻¹ théorique pour une salinité égal à 0 g.L⁻¹ et au-delà des valeurs théorique de 100 μ mol.L⁻¹ de nitrates, les mesures sont toutes considéré comme précise (EQMn < 10%).



Figure 20 : EQM déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à quatre concentrations de MES (0, 0,1 ; 0,25 et 0,5 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹.

L'EQM des mesures de nitrate effectués aux différentes turbidité est systématiquement supérieur à 100 μ mol.L⁻¹ sur toute la gamme de nitrate théorique testé (Figure 20). La justesse du capteur semble très mauvaise en milieu turbide (EQM >> 10 μ mol.L⁻¹).



Figure 21 : Valeur des EQMn déterminée pour les relations entre la valeur théorique de nitrates et celle mesurée par les capteurs OPUS à quatre concentrations de MES (0, 0,1 ; 0,25 et 0,5 g.L⁻¹). Les concentrations de nitrates théoriques sont exprimées en μ mol.L⁻¹.

L'EQMn est supérieur à 20% pour toutes les mesures testés à une turbidité supérieur à 0 g.L⁻ ¹.Le capteur ne peut pas être considéré comme précis dans ces cas (Fig. 21).



Figure 22 : Résumé de la qualification des données issus du capteur YSI Nitraled testés dans différentes conditions de salinité. (\blacksquare = Juste (EQM < 10 µmol.L⁻¹) et précis (si >100 µmol.L⁻¹ -> EQMn <10 %), \blacksquare = Non Juste (EQM > 10 µmol.L⁻¹) mais précis (EQMn < 10 %), \blacksquare = Ni juste (EQM > 10 µmol.L⁻¹), ni précis. (EQMn > 10 %))

En conclusion, avec une salinité et une turbidité nul, le capteur YSI Nitraled est précis pour une gamme de mesure situé entre 25 et 750 μ mol.L⁻¹ de nitrates et juste sur cette même gamme sauf pour les valeurs attendu au alentours de 500 μ mol.L⁻¹. Lorsqu'on augmente la salinité le capteur perd sa précision pour les valeurs attendu inférieur à 750 μ mol.L⁻¹ tout en restant juste sur l'interval 250 ;750 μ mol.L⁻¹. En revanche aucune des mesures effectuées avec les différentes turbidités n'est précis ou juste.



Figure 23. Relation entre les mesures optique OPUS BRACK et YSI-NitraLED de nitrate lors de la campagne de remontée de la Seine du 31 mai 2022.

En complément, lors de la campagne de remontée de la Seine du 31 mai 2022 dans le cadre du projet RUNTIME, nous avons eu l'opportunité de réaliser des mesures de nitrate optique en couplant un OPUS BRACK et une sonde YSI équipée d'un capteur NitraLED (Réseau SYNAPSES). Les résultats OPUS comme indiqué précédemment sont robustes et exploitables, les données NitraLED sont inexploitables et incohérentes (Fig. 23).

I. Capteur de production primaire

Les écosystèmes côtiers et estuariens sont fortement productifs mais cette productivité est mal estimée. En effet, le compartiment phytoplanctonique est souvent réduit à la teneur en chlorophylle du milieu. Or, l'estimation de la biomasse chlorophyllienne ne donne qu'une image figée du compartiment phytoplanctonique, les concentrations mesurées étant la résultante de la production nette phytoplanctonique, la dilution par les courants, la mortalité par broutage ou sénescence, la photoacclimation, ainsi que d'autres facteurs biotiques ou abiotiques. L'estimation de la production primaire doit nous permettre d'appréhender la dynamique de la production du système étudié en amont de la biomasse chlorophyllienne, c'est-à-dire, calculer le flux d'énergie et de carbone vers les compartiments du réseau trophique supérieur. Les données de production primaire disponibles sur les côtes françaises sont rares et ponctuelles. Le manque de données à haute résolution temporelle, s'explique par l'inexistence sur nos côtes d'outils capables d'estimer les paramètres de production à haute fréquence et de manière automatique. La lourdeur des mesures de production primaire traditionnelles basées sur l'utilisation d'isotopes radioactif (14C) ou stable (13C) du carbone, est l'un des principaux verrous. Il paraît cependant incontournable d'appréhender la production primaire et sa dynamique pour accéder à une vision fonctionnelle de l'écosystème, et permettre d'alimenter les modèles écosystèmiques. Depuis plusieurs années les nouveaux outils de mesure, basés sur la fluorimétrie variable permettent d'estimer de manière robuste la production primaire. Lors du projet PROUESSE (GIP SA 5) ce type d'approche méthodologique (Napoléon & Claquin, 2012 ; Morelle & Claquin, 2018) ont permis de quantifier la production primaire phytoplanctonique au niveau de l'estuaire aval (Morelle et al, 2017 ; Morelle et al, 2018a). Des mesures de production primaire basée sur la fluorescence variable sont également réalisées à partir de la bouée SMILE en baie de Seine depuis 2017 (Claquin et al, in prep, Serre-Fredj et al 2020). Fort de cette expérience, l'équipe BOREA-CREC a proposé de mettre en œuvre ce type de mesure sur des futures stations instrumentées sur l'estuaire de Seine et /ou dans des systèmes embraqués automatisés permettant de réaliser des suivis le long de l'estuaire de Seine.

La bouée SMILE est équipée d'un fluorimètre Fast Repetition Rate Fluoroter (FRRf, ACT2; Chelsea Technologies, West Molesey, Royaume-Uni). Le fluorimètre est piloté par un PC embarqué. Ce capteur a fait ses preuves sur la bouée SMILE. Un nouveau capteur, LABSTAF (Chelsea Technologies), a été développé. Ce capteur mis en œuvre dans le projet SARTRE en parallèle des développements dans PHRESQUES 2 a montré une grande fiabilité et une bonne robustesse des données.

Dans le cadre de PHRESQUES 2, un LABSTAF piloté par un PC embarqué au sein qu'un caisson étanche a été mis au point. Cet ensemble permet de déployer le LABSTAF sur le long terme in situ (sur une station estuaire, sur une bouée ou un bateau) avec une transmission des données par 4G ou autre. L'ensemble du système nécessite une alimentation 24 V. Un système d'électrovanne permet un rinçage de la cuve de mesure par un acide faible (périodicité programmable à façon) et l'ensemble du système peut se mettre veille profonde et se réveiller suivant un cycle prédéfini lorsqu'il est nécessaire de limiter la consommation électrique. Les données transmises sont archivées au CREC- Université de Caen Normandie et une copie reste également sur le PC embarqué. Pour ce développement nous avons fait appelle à la société NEOTEK. L'annexe 2, détaille le dispositif.



Figure. 24. Intégration du LABSTAF dans un caisson étanche avec pilotage et une transmission de données assurés par un PC embarqué.

La mise en place du LABSTAF sur la bouée SMILE a été un succès et des données très prometteuses ont été acquise en septembre 2023. La bouée connait depuis l'automne 2023 des problèmes d'alimentation électrique. La bouée est actuellement en maintenance à quai.

1. Impact de la turbidité sur les mesures de LABSTAF

Au-delà de l'adaptation du LABSTAF pour la réalisation de mesures HF in situ, nous avons dû valider son utilisation dans un milieu à forte turbidité. L'utilisation du LABSTAF en estuaire nécessite d'évaluer l'effet de la turbidité sur les mesures des différents paramètres photosynthétiques déterminés par cet équipement. Des mesures en laboratoire et *in situ* ont été réalisées et un système de pilotage pouvant être installé sur une station automatisée a été développé.

L'impact de la turbidité sur les mesures de fluorescence variable est significatif et mérite une attention particulière dans les études de photosynthèse en milieu aquatique. La turbidité, causée par la présence de matières en suspension (MES), affecte les mesures de fluorescence de plusieurs manières :

-Atténuation de la lumière incidente : La turbidité réduit la quantité de lumière pénétrant dans l'eau. Cela diminue le flux de photons atteignant les organismes photosynthétiques, ce qui peut fausser les mesures de fluorescence variable en réduisant l'excitation des pigments chlorophylliens.

-Diffusion et absorption de la lumière : Les particules en suspension diffusent et absorbent la lumière, créant une distribution de lumière non homogène. Cela entraîne une excitation inégale des pigments chlorophylliens, ce qui peut donner des résultats erronés dans les mesures de fluorescence variable.

-Réémission de fluorescence : Une partie de la lumière réémise sous forme de fluorescence par les cellules peut être absorbée par les particules en suspension. Cela réduit le signal de fluorescence détecté, introduisant un biais dans les mesures.

-Interférence des particules : Les particules en suspension peuvent également fluorescer, ajoutant un signal de fond qui interfère avec la détection de la fluorescence spécifique aux pigments chlorophylliens. Cela peut rendre difficile la distinction entre la fluorescence du phytoplancton et celle des particules.

Ces différents biais sont à considérer et son très dépendant des technologies utilisées (type de lumière, méthode de saturation, taille et forme de la chambre de mesure, système d'agitation)

L'effet de la turbidité sur les paramètres photosynthétiques a été déterminée en laboratoire sur différentes souches. Dans un premier temps, plusieurs souches de microalgues aux signatures pigmentaires différentes ont été testées.

Espèce	Phylum - Classe
Arthrospira maxima	Cyanobacteria
Chlorella vulgaris	Chlorophyta
Tetraselmis suecica	Chlorophyta
Porphyridium purpureum	Rhodophyta
Pavlova lutheri	Haptophyta
Tisochrysis lutea	Haptophyta
Odontella aurita	Bacillariophyceae (diatomée)
Chaetoceros calcitrans	Bacillariophyceae (diatomée)
Thalassiosira rotula.	Bacillariophyceae (diatomée)
Skeletonema marinoi	Bacillariophyceae (diatomée)
Phaeodactylum tricornutum Bacillariophyceae (diatomée)	
Nannochloropsis salina	Eustigmatophyceae

Tableau 1 : Espèces testées de manière préliminaire

Rhodomonas sp	Cryptophyta

A la suite de ce travail préliminaire le travail s'est focalisé sur les espèces suivantes :

Tableau 2 : Espèces sélectionnés pour l'ensemble des expérimentations

Espèce	Phylum - Classe	
Nannochloropsis salina	Ochrophyta Eustigmatophyceae	
Pavlova lutheri	Haptophyta Pavlovophyceae	
Phaeodactylum tricornutum	Ochrophyta Bacillariophyceae (diatomée)	
Tetraselmis suecica	Chlorpophyta Chlorodendrophyceae	
Tisochrysis lutea	Haptophyta Prymnesiophyceae	

1. Expérimentation en laboratoire

a. Gamme de turbidité appliqués

Afin de reproduire l'effet de la concentration en MES sur la turbidité, une gamme de MES allant de 0.001 g.L⁻¹ jusqu'à 2 g.L⁻¹ a été réalisée à l'aide d'argile mis en suspension dans le l'eau de mer artificielle. La concentration théorique en MES a été vérifiée par pesée et des mesures de turbidité ont été réalisées avec un turbidimètre (Lutron Turbidité meter TU-2016). Une relation Turbidité /MES a été établie.



Figure 25 . Turbidité en fonction de la MES (argile dans eau de mer artificielle)

Afin de valider l'utilisation de l'argile comme source de MES influençant les propriétés optiques du passage de la lumière dans l'eau, la même relation a été établie à partie de MES provenant d'eau prélevée en estuaire de Seine.



Fiureg 26 . Turbidité en fonction de la MES mesurée en estuaire de Seine.

Les relations reliant la MES à la turbidité à partir d'argile (y = 525,4x) ou de la MES naturelle de l'estuaire sont relativement proches. Compte tenu de la nature complexe de la MES naturelle nous pouvons considérer l'argile comme une référence crédible pour simuler l'effet de la charge en MES sur les propriétés optiques de la matrice aqueuse.

b. Mesures de LabSTAF

L'estimation des paramètres photosynthétiques via la fluorimétrie variable, a été réalisée en utilisant un LabSTAF (Chelsea Technologies, UK) induisant une saturation en single-turnover ST. Cet appareil permet de réaliser des mesures à différentes longueurs d'onde. Les échantillons ont été analysés après une période obscurité de 3 min afin d'assurer l'oxydation de la Quinone A (QA). La méthode saturation des PSII et de l'analyse de données et décrite dans Boatman et al. (2019).



Figure 27 Courbe de saturation du PSII obtenue par la méthode du « Single Turnover (ST) Flash »

L'efficacité quantique maximale du PSII (F_v/F_m) a été calculée en utilisant l'équation suivante de Genty et al. (1989) :

$$\frac{F_{\nu}}{F_m} = \frac{(F_m - F_0)}{F_m}$$

Les échantillons sont ensuite exposés à 12 intensités lumineuses croissantes (de 0 à 2000 µmol photons m⁻² s⁻¹) pendant 30 secondes à chaque étape. L'efficacité quantique effective de PSII $\left(\frac{F_{q'}}{F_{m'}}\right)$ a été mesurée à chaque étape lumineuse comme (Genty et al. 1989) :

$$\frac{F_{q'}}{F_{m'}} = \frac{(F_{m'} - F')}{F_{m'}}$$

Où $F_{m'}$ est la fluorescence maximale à la lumière et F' la fluorescence à l'état stable à la lumière.

Le taux de transport d'électrons relatif (rETR, unité relative) a été calculé pour chaque irradiance (E) comme suit :

$$rETR(E) = \frac{F_{q'}}{F_{m'}} \times E$$

Les variations du taux relatif de transport d'électrons en fonction de la lumière correspond à une courbe « Production-Énergie » (abrégé courbe PE) (Fig.28).

Différents modèles peuvent être appliqués aux données expérimentales pour estimer différents paramètres photosynthétiques à partir de courbes PE (Silsbe & Kromkamp, 2012). Nous avons appliqué le modèle de Webb et al. (1974) adapté par Boatman et al. (2019).

$$\frac{F_{q'}}{F_{m'}} = (\alpha \times E_k \times \left[1 - e^{-\frac{E}{E_k}}\right] - \beta \times E_{k\beta} \times \left[1 - e^{-\frac{E-E_k}{E_{k\beta}}}\right]) \times E^{-1}$$

A partir de α (efficacité photosynthétique) et Ek (Intensité saturante), le rETRmax transport relatif maximal d'électrons (rETR_{max}) au niveau du PSII peut être calculé:

$$rETRmax = \alpha \cdot EK$$

avec α .



Energie lumineuse (PAR)



Afin de transformer les mesures relatives de flux d'électron au niveau du PSII en mesure absolue, différentes méthodes peuvent être appliquées (Schuback et al., 2021). Nous avons utilisé l'algorithme d'absorption d'Oxborough et al. (2012) comme utilisé dans Serre-Fredj et al 2023.

La première étape consiste à calculer l'efficacité de collecte de la lumière des antennes du PSII (aLHII - absorption Light Harvesting Efficiency of Photosystem II en m⁻¹))

$$aLHII = Ka \cdot \frac{Fm \cdot F0}{Fm - F0} \cdot 10^{-6}$$

où Ka est une constante inhérente à l'instrument (ici Ka = 11800).

Le flux d'électrons au niveau du PSII est ensuite calculé par unité de volume (JVII_{max}), mmol électrons.m⁻³.h⁻¹ comme suit :

$$JVIImax = aLHII \cdot rETRmax \cdot 3600 / 1000$$

Les valeurs de JVIImax peuvent ensuite être transformées en carbone en appliquant un facteur de conversion (Morelle et Claquin 2018 ; Serre-Fredj et al 2023). Les données présentées ne sont pas transformées en carbone. Ce point sera discuté dans les conclusions et perspectives.

Le LABSTAFF propose une correction du « Package Effect » . Le "package effect" chez le phytoplancton fait référence à un phénomène optique lié à l'absorption de la lumière par les cellules phytoplanctoniques. Ce terme décrit la diminution de l'efficacité de l'absorption de la lumière par les pigments lorsque ces pigments sont concentrés à l'intérieur des cellules. Dans les cellules phytoplanctoniques, les pigments comme la chlorophylle a sont souvent concentrés dans des structures spécialisées. Cette notion et ce terme, initialement considérés à l'échelle cellulaire, peuvent être appréhendés à l'échelle d'une communauté, où le terme d'auto-ombrage sera utilisé. Dans tous les cas, quelle que soit l'échelle considérée, la concentration en pigments et leur répartition altèrent la manière dont la lumière est absorbée. Lorsqu'une forte concentration de pigments est présente, les molécules de pigment situées à l'extérieur de la cellule ou de l'agrégat de plusieurs cellules absorbent plus de lumière, réduisant ainsi la quantité de lumière disponible pour les pigments situés à l'intérieur de la structure considérée. Le « package effect », au sens physiologique du terme, peut servir à protéger les cellules phytoplanctoniques contre des niveaux de lumière trop élevés qui pourraient être dommageables. Ici, la correction dite du « package effect » proposé par le LABSTAF nous permet de corriger les mesures en considérant la part de lumière émise par fluorescence réabsorbée par la cellule, les cellules ou les particules adjacentes (Fig. 29). Lors de l'ensemble des expérimentations nous avons appliqué la correction dite « package effect » proposée par l'instrument.

En d'autres termes, lorsque les pigments sont empaquetés à haute densité dans les cellules, ils absorbent moins de lumière par unité de pigment comparé à la même quantité de pigment dissous de manière homogène dans l'eau.



Figure 29 : Représentation schématique de la mesure du package effect par le LABSTAF : L'émission de fluorescence est beaucoup plus élevée à 682 nm qu'à 730 nm. La réabsorption de la fluorescence à 682 nm, par rapport à 730 nm, est également plus élevée. Il s'ensuit que le rapport d'émission 730 nm : 682 nm peut fournir une correction pour le package effect.



c. Effet de la turbidité sur les mesures de LabSTAF

Figure 30 : Courbe Energie Production obtenue en fonction des concentrations en MES ($T = 0 \text{ g.L}^{-1}$, $C1 = 0.02 \text{ g.L}^{-1}$, $C2 = 0.2 \text{ g.L}^{-1}$, $C3 = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $C4 = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $C5 = 1.5 \text{ g.L}^{-1}$, $C6 = 2 \text{ g.L}^{-1}$.

La figure 30 montre que les courbes P/E sont fortement affectées par l'augmentation des MES et de la turbidité chez toutes les espèces testées. L'ensemble des paramètres photosynthétiques issus des mesures de LABSTAF sont affectées. Les courbes (PE), ont montré qu'à partir des concentrations de MES supérieur à 1g.L⁻¹ il n'y a plus de plateau de saturation du rETR pour certaines espèces comme *Nannochloropsis* et les deux souches de *Tetraselmis*. En effet, quand la lumière atteint les chloroplastes des cellules, une partie de celle-ci est réémise sous forme de fluorescence. Cette lumière réémise sous forme de fluorescence va être également absorbée en partie par les cellules et les particules en suspension.



. Figure 31: Evolution des paramètres photosynthétiques en fonction de la MES chez Tisochrysis lutea

Les résultats des différents paramètres photosynthétiques sont détaillés figure 31 pour *Tisochrysis lutea*. Les mêmes profils sont observés chez toutes les espèces testées (données non présentées).

A l'exception de SigmaPSII qui décroit tous paramètres photosynthétiques mesurés montrent, pour toutes les espèces testées, une augmentation exponentielle des paramètres photosynthétiques (rETRmax, EK, JVPIImax) en fonction de la concentration en MES, selon l'équation Y_{Turbidité} = Y_{Turbidité} e^{KT[MES]}. Cette relation correspond logiquement à la loi de Beer-Lambert. Une concentration plus élevée en MES entraîne une absorption et une diffusion accrues de la lumière, réduisant ainsi le flux de photons reçus par les microalgues. Pour obtenir une activité photosynthétique équivalente à un échantillon non turbide, une source lumineuse plus intense est nécessaire. La méthode utilisée ici, génère des intensités lumineuses croissantes en fonction du temps afin de produire des courbes Production-Energie. Plus la concentration en MES est forte, plus il faudra des intensités lumineuses fortes générées par le labSTAF pour saturer les PSII. La détermination du facteur KT pour les différentes espèces et les différents paramètres nous permet ainsi de corriger l'effet des MES sur les mesures des paramètres photosynthétiques.

Les valeurs les plus faibles de la section efficace d'absorption fonctionnelle du PSII (SigmaPII), qui représente la capacité d'absorption des pigments et l'efficacité de transfert du centre de réaction, ont été enregistrées aux fortes concentrations en MES. Lors de la saturation des PSII par la méthode single turnover flash, le SigmaPII est calculé à partir de la pente initiale. Aux fortes turbidités, pour atteindre la fluorescence maximale, la pente Sigma diminue, expliquant ainsi les faibles valeurs d'absorption fonctionnelle observées dans ces conditions.

Les facteurs de correction varient significativement selon les espèces (Tableau 2) en raison des différences dans l'absorption de la lumière par les cellules, qui dépendent de plusieurs facteurs tels que la concentration en pigments, la taille des cellules et l'effet le « package effect ». Une correction du « package effect » (Boatman et al., 2019) a été appliqué comme indiqué ci-dessus.



Figure 32 : Comparaison des KT entre espèces par paramètres.

	Nannochloropsis	Pavlova	Phaeodactylum	Tetraselmis1	Tetraselmis2	Tisochrysis	KT moyen
Ek	1,18062	0,865918	0,773948	0,906215	1,02128	0,719803	0,911297333
JVPIIm	1,04494	0,770196	0,632973	0,942945	1,07703	0,613179	0,846877167
rPm	1,26895	1,15969	0,96852	1,09263	1,18679	0,726076	1,067109333
SigmaPII	-0,760251	-0,877111	-0,649664	-0,63	-0,692973	-0,506579	-0,686096333

Tableau 3 : KT par espèces et par paramètre photosynthétique

Les mesures sur les différentes souches phytoplanctoniques nous a permis de déterminer un KT moyen que nous avons appliqué aux jeux de données obtenues in situ lors des remontées de l'estuaire du projet SARTRE (GIP SA) (Tableau 3).

1. Expérimentation In situ

Tableau 4 : Dates des remontés de Seine effectués dans le cadre du projet SARTRE, détail des OPUS déployés et de la présence du LabSTAF. Avant le LabStaf un FRRF était utilisé.

DATE	Nitrates		Photosynthèse	
13-mars-19				
20-juin-19				
04-juil-19				
04-sept-19				
12-mars-20				
09-juin-20				
08-juil-20				
08-sept-20				
05-nov-20				
03-févr-21				
13-mars-21				
11-mai-21				
28-juin-21				
12-juil-21				
07-sept-21				
20-janv-22				
31-mai-22				
28-juil-22				
26-sept-22				
14-nov-22				
19-juil-23				
18-sept-23				
16-nov-23				
	FRESH	BRACK	SALT 2	LabSTAF

Tableau 5 : Stations suivies dans le cadre du projet SARTRE

STATION	SITE	РК
1	Honfleur	355.8
2	Berville-sur-mère	346
3	Tancarville	337
4	Trouville-la-haule	326.6
5	Vatteville-la-rue	318
6	Caudebec-en-caux	310.5
7	Mailleraye-sur-seine	303
8	Heurteauville	297.65
9	Duclair	278
10	La Bouille	259.7
11	Grand-Couronne	255.6
12	Petit-Couronne	251.3
13	Canteleu	246.6



Figure 33 : Mesure des paramètres photosynthétiques en fonction de la MES et des stations. Les courbes rouges sont les données non corrigées, les courbes bleues sont les données corrigées en appliquant le KT moyen déterminé expérimentalement.

L'estuaire de la Seine peut donc être divisé en une partie très productive jusqu'à pK 318 (pK < 318), c'est-à-dire la station 5, où nous avons enregistré de faibles concentrations de MES (matières en suspension), et une zone moins productive après cette station en direction de la baie (pK > 318), où les concentrations de MES sont élevées. La faible productivité, confirmée par les faibles valeurs de

JVPIImax, rETRmax et EK, est due à une forte turbidité entraînant une limitation de la lumière, ce qui affecte la production primaire (Morelle et al., 2017 ; Serre-Fredj et al., 2023). De plus, même dans la plupart des stations productives, la profondeur moyenne de la zone euphotique est de 1,5 m, révélant le rôle de la turbidité dans la réduction de la production primaire.

La dynamique des paramètres photosynthétiques, de la turbidité et des sels nutritifs a été détaillée dans le rapport SARTRE (GIP SA) et publiée en partie dans l'article de Serre-Fredj et al. (2023). Ces aspects ne sont donc pas discutés dans ce rapport. Nous nous concentrons sur les capteurs.

La comparaison entre les données non corrigées de l'effet de la turbidité et celles corrigées (Fig. 33) ne montre pas une différence importante, les pourcentages « d'erreur » variant entre 3 et 5 %. Cela indique que le biais dans les résultats est limité et que la turbidité ne biaise pas de manière importante les mesures des paramètres photosynthétiques effectuées par le LabSTAF dans nos conditions d'utilisation. Ce résultat peut sembler surprenant au regard des constantes établies sur les cultures, mais il s'explique par la gamme de turbidité testée en laboratoire. La fonction de surestimation des paramètres photosynthétiques étant exponentielle, l'effet est peu important « aux faibles » teneurs en MES.

Le travail effectué nous permet de confirmer le potentiel de l'utilisation du LABSTAF dans l'estuaire pour estimer la production primaire. Nous recommandons d'appliquer le facteur de correction proposé afin d'homogénéiser les procédures de calcul de l'amont à l'aval, même si l'application de cette correction prend tout son sens au niveau de la zone de turbidité maximale, à l'aval de l'estuaire. L'ensemble des données collectées lors des campagnes SARTRE et jusqu'en 2023 ont été traitées et validées dans le cadre de PHRESQUES (Fig. 34, 35,36). La spatialisation des données a été réalisée. Une estimation complémentaire et plus affinée de la production primaire et des facteurs de contrôle, par rapport aux travaux présentés dans Serre-Fredj et al. (2023), est en cours de finalisation. Une nouvelle série de calibrations à l'aide de ¹³C serait également à prévoir pour réestimer les valeurs du Φe,C déterminées par Morelle et al. (2018) en estuaire de Seine.

Suite aux nombreuses campagnes, aux mesures en laboratoire et aux mesures haute fréquence (HF) autonomes réalisées depuis la bouée SMILE à l'aide du LABSTAF, nous recommandons l'utilisation de cet équipement lors des campagnes de remontée de la Seine. Lors de ces campagnes, le LABSTAF peut être programmé pour fonctionner de manière autonome. Il est cependant nécessaire de contrôler l'état de la chambre de mesure et l'absence de sédiments, notamment lors de la traversée des zones de turbidité maximale (ZTM). En revanche, une installation sur une station de mesure pour un suivi à long terme à haute fréquence nécessiterait un rinçage fréquent de la chambre de mesure, un dispositif qui reste à développer.

Sur la bouée SMILE, l'injection d'un acide faible entre chaque mesure limite le développement du biofouling dans la chambre de mesure, et aucune accumulation de sédiments n'a été observée. En estuaire, notre retour d'expérience sur les campagnes en Seine nous a montré que l'encrassement de la chambre de mesure serait un facteur à corriger avant toute installation. Le Labstaf est fréquemment déployé sur l'ensemble du continuum, une synthèse d'évaluation sera réalisée.



Figure 34 : Mesure d'un exemple de paramètres photosynthétiques, le JVPIIm (capacité photosynthétique maximale en mmol électrons.m⁻³.h⁻¹) mesuré en juillet 2022 (A) et àd' autres mois en 2022 (B).



Figure 35 : Mesure d'un exemple de paramètres photosynthétiques, le JVPIIm (capacité photosynthétique maximale en mmol électrons.m⁻³.h⁻¹) mesuré 2021



Figure 36 : Mesure d'un exemple de paramètres photosynthétiques, le le JVPIIm (capacité photosynthétique maximale en mmol électrons.m⁻³.h⁻¹) mesuré 2022

CONCLUSION

I. Capteur optique de nitrate : OPUS

Les expérimentations en laboratoire ont visé à tester l'effet de la turbidité et de la salinité sur la validité des mesures de nitrates effectuées avec le logger Tribox d'OPUS. Ce capteur semble bien adapté aux besoins des stations PHRESQUES en estuaire de Seine. Quatre sondes OPUS (FRESH, BRACK, SALT 1 et SALT 2) ont été testées en parallèle avec des mesures de nitrates réalisées par une méthode chimique de référence (SOMLIT) afin de valider les données OPUS.

Les capteurs OPUS ont montré une forte corrélation avec les valeurs de références de nitrates pour des concentrations comprises entre 2 et 100 μ mol.L⁻¹ (EQM < 10 μ mol.L-1). Les capteurs avec un trajet optique de 10 mm (FRESH et BRACK) fournissent des valeurs précises jusqu'à 250 μ mol.L⁻¹, tandis que ceux avec un trajet optique de 20 mm (SALT 1 et SALT 2) sont plus sensibles aux variations de turbidité.

-Turbidité : L'OPUS FRESH fournit des valeurs fiables jusqu'à 100 µmol.L⁻¹ avec 0.1 g.L⁻¹ de MES, mais les mesures deviennent moins précises à des concentrations plus élevées de MES. Les capteurs SALT sont plus sensibles à la turbidité car le trajet optique est plus important que celui des autres OPUS. Les données in situ montrent que les meilleures mesures ont été réalisées à l'aide de l'OPUS BRACK.

-Salinité : L'OPUS FRESH ne fournit pas de valeurs fiables en eau saumâtre. L'OPUS BRACK montre des résultats fiables avec l'augmentation de salinité pour des concentration en nitrate supérieure à 100 μ mol.L⁻¹. Les capteurs SALT sont moins affectés par des variations de salinité et offrent de meilleures performances pour les mesures de NO₃ en conditions saumâtres.

Recommandations

Il est recommandé de déterminer et vérifier régulièrement la constante de chaque capteur pour corriger l'offset et d'adapter la longueur du trajet optique en fonction des conditions de turbidité pour améliorer la précision des mesures. Ces choix devront être adaptés à la position des stations de mesures le long de l'estuaire. Les suivis in situ le long de l'estuaire de Seine associés aux tests en laboratoire nous amène à recommander l'OPUS BRACK pour un déploiement en Seine. Une réflexion sur le trajet optique choisi devra avoir lieu, une réduction de celui-ci à 5 mm pourrait être pertinent.

II. Capteur optique de nitrate : NitraLED- YSI EXO2

Le projet PHRESQUES 2 a poursuivi l'évaluation des capteurs de nitrates dans des conditions de laboratoire contrôlées, en utilisant des capteurs NitraLED pour équiper les sondes YSI du réseau SYNAPSES. Suite à l'acquisition d'un capteur NitraLED pour notre unité, une série d'expérimentations a été lancée pour évaluer l'effet de la salinité et de la turbidité sur les mesures optiques des nitrates dans les mêmes conditions que pour les capteurs OPUS.

Les mesures de nitrates avec le capteur NitraLED montrent une justesse variant entre 5 et 35 μ mol.L⁻¹. L'augmentation de la salinité diminue la précision des mesures, affectant particulièrement les concentrations de nitrates inférieures à 100 μ mol.L⁻¹.

Les mesures de nitrates inférieures à 100 μ mol.L⁻¹ dépassent 10% d'erreur, quel que soit le niveau de salinité. La précision est acceptable (EQMn < 10%) pour des concentrations théoriques de 100 μ mol.L⁻¹ et plus, en salinité nulle. Au-delà de 100 μ mol.L⁻¹, les mesures sont précises indépendamment de la salinité.

L'EQM des mesures de nitrates augmente avec la turbidité, dépassant systématiquement 100 μ mol.L⁻¹ pour toute la gamme de concentrations testées. Cela indique une justesse très faible en milieu turbide. L'EQMn est supérieur à 20% pour toutes les mesures dans des conditions de turbidité non nulles, indiquant une précision insuffisante dans ces cas.

-Turbidité : Les capteurs NitraLED ne sont pas adaptés pour les environnements à turbide. L'effet de la turbidité sur les mesures est significatif et réduit la précision des capteurs. Il est préférable d'utiliser ces capteurs dans des eaux claires ce qui rend ce capteur peu recommandé en estuaire de Seine.

-Salinité : Les capteurs NitraLED ne sont pas recommandés pour les mesures de nitrates dans des milieux avec une salinité supérieure à 0 pour des concentrations inférieures à 100 μ mol.L⁻¹.

En conclusion, bien que les capteurs NitraLED présentent des limitates d'utilisation qui apparaissent incompatibles avec un déploiement en estuaire de seine pour l'acquisition de mesures fiables.

III. Capteur de production primaire : LabSTAF

L'effet de la turbidité sur les mesures des paramètres photosynthétiques déterminés par le LABSTAF a été évalué. Les mesures en laboratoire et in situ ont révélé que la turbidité impacte significativement les mesures de fluorescence variable, rendant nécessaires des ajustements pour des estimations précises. Nous avons montré plusieurs effets de la turbidité sur les mesures de fluorescence variable. Il y a notamment une surestimation des paramètres photosynthétiques : Les mesures de paramètres tels que rETRmax et EK ont montré une augmentation apparente avec la turbidité, suggérant une surestimation liée à la diffusion de la lumière par les particules en suspension. Cette surestimation peut être corrigée en appliquant un facteur de correction basé sur la concentration en MES. Un facteur de correction moyen a été établi puis appliqué aux données acquises dans la Seine depuis 2021. Les mesures effectuées dans l'estuaire de la Seine, au cours du projet SARTRE puis ensuite, ont révélé une distinction entre une zone productive avec de faibles concentrations de MES et une zone moins productive avec des concentrations élevées de MES. L'application des corrections dérivées des expérimentations en laboratoire a montré une différence limitée entre les données corrigées et non corrigées, indiquant que la turbidité ne biaise pas significativement les mesures dans les conditions d'utilisation spécifiques du LABSTAF.

Recommandations

- Utilisation du LABSTAF : Le LABSTAF est recommandé pour les campagnes de remontée de la Seine et peut être programmé pour fonctionner de manière autonome. Un contrôle régulier de la chambre de mesure est nécessaire pour éviter l'accumulation de sédiments.

-Application des facteurs de correction : Appliquer le facteur de correction pour homogénéiser les mesures des paramètres photosynthétiques de l'amont à l'aval de l'estuaire. Une nouvelle série de calibration des données LABSTAF versus ¹³C serait à réaliser de l'amont à l'aval.

- Installation d'un LABSTAF pour des mesures HF sur le long terme. Pour les installations à long terme en mer comme pour la bouée SMILE, un rinçage fréquent avec un acide faible est nécessaire pour limiter le développement du biofouling. Pour une utilisation continue sur une station de mesure en estuaire de Seine, un système de rinçage automatique de la chambre de mesure doit être développé pour maintenir la précision des mesures en conditions de haute turbidité. Tant que ce point ne sera pas solutionné, nous ne recommandons son installation en estuaire.

Ces recommandations visent à optimiser l'utilisation du LABSTAF en milieu estuarien, garantissant des mesures précises des paramètres photosynthétiques malgré la présence de turbidité élevée.

BIBLIOGRAPHIE

Aminot, A., Guillaud, J. F., Andrieux-Loyer, F., Kerouel, R., and Cann, P. (1998). Nutrients and Phytoplanktonic Growth in the Bay of Seine, France. Oceanologica Acta 21, 923-935, 10.1016/s0399-1784(99)80016-4.

Claquin, P., Probert, I., Lefebvre, S., and Véron, B. (2008). Effects of Temperature on Photosynthetic Parameters and Tep Production in Eight Species of Marine Microalgae. Aquatic Microbial Ecology 51, 1-11.

Dong, J., Tang, J. W., Wu, G. J., Xin, Y., Li, R. Z., and Li, Y. H. (2024). Effective Correction of Dissolved Organic Carbon Interference in Nitrate Detection Using Ultraviolet Spectroscopy Combined with the Equivalent Concentration Offset Method. Rsc Advances 14, 5370-5379, 10.1039/d3ra08000e.

Liu, Y. Q., Lu, H. L., and Cui, Y. (2023). A Review of Marine in Situ Sensors and Biosensors. Journal of Marine Science and Engineering 11, 10.3390/jmse11071469.

Morelle, J., and Claquin, P. (2018). Electron Requirements for Carbon Incorporation Along a Diel Light Cycle in Three Marine Diatom Species. Photosynthesis Research 137, 201-214, 10.1007/s11120-018-0491-2.

Morelle, J., Schapira, M., and Claquin, P. (2017). Dynamics of Phytoplankton Productivity and Exopolysaccharides (Eps and Tep) Pools in the Seine Estuary (France, Normandy) over Tidal Cycles and over Two Contrasting Seasons. Marine Environmental Research 131, 162-176, https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.09.007.

Morelle, J., Schapira, M., Françoise, S., Gaëlle, C., Orvain, F., and Claquin, P. (2018a). Dynamics of Exopolymeric Carbon Pools in Relation with Phytoplankton Succession Along the Salinity Gradient of a Temperate Estuary (France). Estuarine, Coastal and Shelf Science 209, 18-29.

Morelle, J., Schapira, M., Orvain, F., Riou, P., Lopez, P. J., Pierre-Duplessix, O., Rabiller, E., Maheux, F., Simon, B., and Claquin, P. (2018b). Annual Phytoplankton Primary Production Estimation in a Temperate Estuary by Coupling Pam and Carbon Incorporation Methods. Estuaries and Coasts 41, 1337-1355, 10.1007/s12237-018-0369-8.

Napoleon, C., and Claquin, P. (2012). Multi-Parametric Relationships between Pam Measurements and Carbon Incorporation, an in Situ Approach. Plos One 7, 10.1371/journal.pone.0040284.

Nehir, M., Esposito, M., Begler, C., Franke, C., Zielinski, O., and Achterberg, E. P. (2021). Improved Calibration and Data Processing Procedures of Opus Optical Sensor for High-Resolution <I>in Situ</I> Monitoring of Nitrate in Seawater. Frontiers in Marine Science 8, 10.3389/fmars.2021.663800.

Passy, P., Le Gendre, R., Garnier, J., Cugier, P., Callens, J., Paris, F., Billen, G., Riou, P., and Romero, E. (2016). Eutrophication Modelling Chain for Improved Management Strategies to Prevent Algal Blooms in the Bay of Seine. Marine Ecology Progress Series 543, 107-125, 10.3354/meps11533.

Romero, E., Le Gendre, R., Garnier, J., Billen, G., Fisson, C., Silvestre, M., and Riou, P. (2016). Long-Term Water Quality in the Lower Seine: Lessons Learned over 4 Decades of Monitoring. Environmental Science & Policy 58, 141-154, 10.1016/j.envsci.2016.01.016.

Serre-Fredj, L., Chasselin, L., Jolly, O., and Claquin, P. (2023). Complex Drivers of Primary Production Along an Anthropised Estuary (Seine Estuary-France). Frontiers in Environmental Science 11, 10.3389/fenvs.2023.1216732.

Serre-Fredj, L., Jacqueline, F., Navon, M., Izabel, G., Chasselin, L., Jolly, O., Repecaud, M., and Claquin, P. (2021). Coupling High Frequency Monitoring and Bioassay Experiments to Investigate a Harmful Algal Bloom in the Bay of Seine (French-English Channel). Marine Pollution Bulletin 168, 112387, https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112387.



 Annexe 1 : Corrélation entre valeurs mesurés et valeurs théorique de nitrates (μmol.L⁻¹)pour les différents OPUS



• Annexe 2 : Corrélation entre valeurs mesurés et valeurs théorique de nitrates (μmol.L⁻¹) à différentes salinités et différentes turbidités pour le capteur YSI Nitraled.

• ANNEXE 2

1/29

01



NEOP0071A PC EMBARQUE POUR PILOTAGE LABSTAF SUR BOUEE



Documentation Technique Utilisateur (DTU)

Signatures						
Rédaction : N Zéo	Contrôle : S. Marescaux	Validation : Y. Le Beller				
AA	100	Balle-				
Fonction : Ingénieur d'études	Fonction : Responsable Qualité	Fonction : Responsable BCI				

20210225_NEOP0071A_DTU_1.docx

PT_001/PR020



DTU_NEOP0071A

Suivi des modifications						
Date	Révision	Rédacteur	Nature de la révision	Page(s) et § concernée(s)		
25/02/2021	01	N. ZEO	Création du document	Toutes		

Documents de référence				
Référence	Révision	Titre	Date	

20210225_NEOP0071A_DTU_1.docx

PT_001/PR020



DTU_NEOP0071A

SOMMAIRE

4		-
1 Wes	sures generales de securite Préambule	כ 5
1.1	Connaissances des nictogrammes	5
1.3	Dangers présents par les courants électriques	6
1.4	Prévention des décharges d'électricité statique	6
1.4.1	Signalisation des risques	6
1.4.2	Effet des décharges électrostatiques non maîtrisées.	7
1.4.3	Mise en œuvre des movens de protection	7
2 Obj	et	8
3 Ter	minologie	8
4 Réf	érences	8
5 Arc	hitecture du système	8
5.1	Présentation générale	8
5.1.1	Principe	8
5.1.2	Schéma de principe	8
5.2	Composition	9
6 Car	actéristiques physiques du PC-LabSTAF	10
6.1	Présentation	10
6.2	Description	10
7 Inst	allation et connexion du PC-LabSTAF	11
7.1	Mise en place sur le châssis	11
7.2	Mise en place de la connectique	12
7.2.1	Face avant	12
7.2.2	Face arrière	12
8 Cor	nnexion des antennes 4G/GSM	15
9 Acc	ès au système	16
9.1	Mise en route du système	16
9.1.1	Première mise en route	16
9.2	Connexion au système	18
9.2.1	Connexion filaire (Ethernet) : Communication SSH entre le PC Windows et un F	PC
exté		18
9.2.2	Connexion Bureau à Distance	20
9.3	Fichier de configuration	21
9.3.1	Fichier de configuration de la carte Raspberry	21
9.3.2	Fichier de configuration du Windows 10	21
9.4	Communication avec le contrôleur de relais GSM	23
10	Maintenance	24
10.1	Maintenance préventive	24
10.2	Maintenance curative	24
11	Dimensions	25

20210225_NEOP0071A_DTU_1.docx



12	Annexe 1 - Changement des cartes SIM	
12.1	Carte SIM du contrôleur de relais GSM	
12.2	Carte SIM de la clé 4G	27
13	Annexe 2 - Bureau à distance	
13.1	TeamViewer	
13.2	AnyDesk	29

5/29

01

1 Mesures générales de sécurité

1.1 Préambule

Avant la mise en service du système, nous vous recommandons de lire scrupuleusement toutes les instructions mentionnées dans cette documentation.

Familiarisez-vous avec les consignes de sécurité :



• Connaissances des pictogrammes ;

• Dangers présents par les courants électriques ;

• Connaissance du risque, de la prévention des décharges d'électricité statique, du harcèlement sonore ;

•Les commandes et les affichages.

Les procédures d'utilisation correcte du système ou de l'appareil, en vous assurant de savoir l'arrêter en cas d'urgence.

Une qualification adéquate et vérifiée des opérateurs et techniciens est obligatoire pour la conduite du système ou de l'appareil lors de son emploi opérationnel ainsi que pendant les opérations de maintenance.

Un mauvais suivi des procédures ou un emploi inadéquat de la machine peut provoquer de graves blessures ou de graves dommages.

Conservez avec soin, et à portée de main, ces instructions de manière à pouvoir les consulter en cas de besoin.

1.2 Connaissances des pictogrammes

 Danger - Attention /	Danger - Caution	
DANGER		DANGER ELECTRIQUE ELECTRICAL HAZARD
ATTENTION : CIRCUITS SENSIBLES A L'ELECTRICITE STATIQUE CAUTION: CIRCUITS SENSITIVE TO STATIC ELECTRICITY		
Interdiction / F	Prohibition	
INTERDICTION DE TOUCHER DO NOT TOUCH		
Obligations / O	Obligations	
COUPURE DE L'ALIMENTATION ELECTRIQUE OBLIGATOIRE POWER SUPPLY CUTOFF		
 20210225 NEOPOO		



1.3 Dangers présents par les courants électriques



Le fonctionnement de ce matériel nécessite l'application de puissances électriques qui peuvent être mortelles. Le courant électrique alternatif est dangereux à partir d'une tension de 50V. Le personnel doit à chaque instant observer toutes les mesures de sécurité suivantes :

• Ne pas changer un composant électronique sans avoir coupé l'alimentation électrique ;

• Se méfier des systèmes de sécurité. Vérifier si les sécurités ont bien fonctionné. Couper autant que possible les sources d'alimentation pour effectuer une manœuvre quelconque à l'intérieur de l'appareil ;

- Ne pas oublier que des circuits/composants dangereux peuvent être atteints en cas de démontages ;
- Dans certains cas, des tensions dangereuses peuvent encore exister après l'arrêt de l'appareil à cause des charges, retenues par les condensateurs. Il faut donc prendre la précaution de les décharger avant d'intervenir dans l'appareil.

1.4 Prévention des décharges d'électricité statique

1.4.1 Signalisation des risques



Les équipements électroniques de la société NEOTEK sont susceptibles de contenir des composants sensibles aux décharges d'électricité statique.

En principe, les sous-ensembles (cartes) lorsqu'ils sont à poste dans le matériel sont naturellement protégés (effet de cage de Faraday de l'enveloppe).

Le risque apparaît lorsqu'il est nécessaire d'intervenir sur ces sous-ensembles pour un contrôle, réglage, remplacement de composant, échange de cartes, etc...

Les cartes électroniques ou sous-ensembles de rechange, qui sont livrés séparément du matériel, sont protégés par une enveloppe métallisée et convenablement fermée (formant cage de Faraday), étiquetée du symbole RS 471 avec le label d'avertissement suivant :





1918-C18

20210225_NEOP0071A_DTU_1.docx

NEOTEK	Documentation Technique Utilisateur	25/02/2021	Page
	DTU_NEOP0071A	01	7/29

1.4.2 Effet des décharges électrostatiques non maîtrisées

L'amélioration continuelle des performances des matériels électroniques a conduit les concepteurs vers une intégration de plus en plus poussée et une diminution des dispositifs de protection d'entrées des composants, avec pour conséquence, une susceptibilité croissante des circuits vis-à-vis des « Décharges d'Electricité Statique ».

Le premier aspect immédiatement visible de la « DES » est la destruction fonctionnelle du composant. Mais le plus souvent la « DES » entraîne une fragilisation sournoise du composant (appelée « Stress »), qui se traduit par une perte des performances et qui entraînera une panne à brève échéance (augmentation de la fragilité opérationnelle).

Ces pannes peuvent être évitées grâce à des procédures relativement simples.

Mise en œuvre des moyens de protection

La protection est basée sur deux principes :

- Minimiser la génération des charges ;
- Ecouler correctement les charges existantes.

1.4.3 Mise en œuvre des moyens de protection

La protection est basée sur deux principes :

- Minimiser la génération des charges ;
- Ecouler correctement les charges existantes.



2 Objet

Le présent document a pour objet de décrire le protocole nécessaire à l'installation, l'utilisation et la maintenance du NEOP0071A PC-LabSTAF.

3 Terminologie

PC-LabSTAF ou boîtier PC : désigne le système électronique global embarqué dans le boîtier. PC Windows ou PC : désigne le PC à l'intérieur du boîtier PC. Raspberry : désigne la carte Raspberry PI3B+ dans le boîtier PC.

4 Références

Néant.

5 Architecture du système

5.1 Présentation générale

5.1.1 Principe

Le PC-LabSTAF est un élément du système d'analyse LabSTAF installé sur la bouée SMILE. Il permet de contrôler l'alimentation des composants du caisson étanche, de permettre un accès à distance au LabSTAF, et d'envoyer par mail les données d'analyse.

5.1.2 Schéma de principe





5.2 Composition

Désignation	Qté	Référence	Fabricant	Réf. Fab.	NNO	Observation
Boitier PC	1	NEOP0071A	Neotek	NEOP0071A	-	-
LabSTAF	1	-	Chelsea Tech.	2408-040-PL-B	-	-
Pompe péristaltique 1	1	-	Williamson	200C-SMB-350- 050-0-0	-	Livré avec le LabSTAF
Pompe péristaltique 2	1	-	Williamson	200C-SMB-350- 050-0-0	-	-
Antenne GSM/4G	3		Bematik	GW02000	-	-
Caisson étanche	1		BRC			

20210225_NEOP0071A_DTU_1.docx

PT_001/PR020

6 Caractéristiques physiques du PC-LabSTAF

6.1 Présentation

Le PC-LabSTAF pilote les équipements présents dans le caisson étanche :

- Le labSTAF
- Les deux pompes péristaltiques

Il est constitué d'un boîtier IP64 sur lequel sont disposés, en façade avant, des connecteurs USB (pour pouvoir y brancher une souris, un clavier et un écran), un interrupteur, et un porte-fusible. Sur la façade arrière, des connecteurs coaxiaux permettent de brancher les antennes 4G/GSM, et des fiches permettent l'alimentation et la communication avec les équipements.

6.2 Description



20210225_NEOP0071A_DTU_1.docx

7 Installation et connexion du PC-LabSTAF

7.1 Mise en place sur le châssis

Le châssis du caisson étanche dispose de trois niveaux (0, 1, et 2). Le PC-LabSTAF doit être placé au niveau supérieur (niv. 2), le labSTAF en dessous (niv. 1), et les pompes péristaltiques au niveau 0.

Note : si le bloc « solenoid valve unit » est installé, il sera placé au niveau des pompes péristaltiques (niv. 0).



1. Le PC-LabSTAF peut être placé sur son étagère par devant ou par derrière. La mise en place par derrière est toutefois recommandée en raison de la présence des câbles d'alimentation au niveau des presse-étoupes, qui pourraient gêner l'installation par devant.

Sous le boîtier se trouvent 4 vis avec des écrous nylstop. Le boîtier doit être placé sur l'étagère de sorte que les vis passent dans les rainures de l'étagère :



20210225_NEOP0071A_DTU_1.docx



Hangar C - Espace des marégraphes - Quai de Boisguilbert 76176 ROUEN

Juin, 2024. Capteurs Optiques de Nitrates et Capteur de Productivité Primaire Par Fluorescence Variable. Rapport de recherche 60 pp.

Le GIP Seine-Aval ne saurait être tenu responsable de l'utilisation et de l'interprétation des informations mises à disposition.

