

Annexe 1. Revue de presse et revues d'information (2014-2015)

Revue Nord Eka n° 2 Octobre 2015

Concours national Science Factor
Leur bouée, c'est de la bombe !

Gâce à leur projet AquaStein, Alexia Maréchaux, Aliette Chenal et Charlotte Caron, élèves de terminale S au lycée Raymond Queneau (Villeneuve d'Ascq), ont remporté le concours national Science Factor, organisé par le ministère de la Recherche. La bouée qu'elles ont fabriquée mesure en direct la pollution dans les eaux comme la mer, les rivières, les lacs et les puits de captation.

« Notre projet touche à la fois à la chimie, à la physique, et à l'électronique », s'enthousiasme Alexia. Les capteurs enregistrent l'acidité de l'eau, sa conductivité et sa concentration en chlorophylle, des paramètres qui varient en présence de polluants. Les lauréates ont aussi fabriqué une sonde de mesure des perchlorates, des ions toxiques pour l'organisme si leur concentration est trop élevée. Et vous, prêts à relever le défi de l'édition 2015 ?

Les premiers essais de la bouée ont été réalisés au lac du Héron, à Villeneuve d'Ascq.



Rapport d'activité 2014 de Planète Sciences

● Planète Sciences Nord-Pas-de-Calais

La mesure des perchlorates par bouée dérivante remporte le concours national Science Factor au Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche

Trois élèves du lycée Raymond Queneau de Villeuve d'Ascq, Charlotte Caron, Aliette Chenal et Alexia Maréchaux, encadrées par Stéphane Ramstein, enseignant de Physique Chimie, ont remportées le concours Science Factor le mercredi 4 février 2015. 36 projets scientifiques ont été présentés cette année à ce concours présidé par Claudie Haigneré.

Les trois lauréates s'étaient à l'origine rapprochées de la délégation Nord-Pas-de-Calais en 2013 pour participer à l'opération Bouée Dérivante.

Celle-ci consiste à embarquer divers capteurs dans une bouée équipée d'une carte électronique Mango (Tenum). La bouée est placée sur une étendue d'eau ou un cours d'eau.

Leur bouée, dénommée « projet AquaStein », comporte quatre capteurs classiques : un capteur de température, un pHmètre, un conductimètre et un fluorimètre. Ces trois derniers permettent de mesurer l'acidité de l'eau, sa teneur en ions et en chlorophylle, qui sont des indicateurs de la pollution de l'eau.

L'aspect innovant du projet réside dans la conception d'un capteur encore très peu utilisé permettant la mesure des perchlorates. Cet ion limite la croissance chez l'être humain et est donc dangereux pour les enfants et les femmes enceintes. Nos sols en contiennent car il est le composé essentiel des explosifs et des systèmes de propulsion. Le Nord-Pas-de-Calais a été fortement touché lors des bombardements de la Première Guerre Mondiale. De nos jours, nous polluons de manière plus ou moins inconsciente à chaque lancement de la fusée Ariane, à chaque tir de feu d'artifice, ou lors du déclenchement d'un système airbag. Les pouvoirs publics sont en train de prendre conscience de l'importance du phénomène. Un arrêté préfectoral a été publié en 2012 pour restreindre la consommation de l'eau dans 544 communes et les usines du groupe SAFRAN prennent des mesures pour limiter la diffusion de l'ion dans la nature.

La sonde a été réalisée grâce au soutien de la délégation régionale des olympiades de la chimie, de la préparation Capès-Agrégation et du laboratoire de Physico-Chimie de l'environnement de l'Université de Lille 1. Les élèves ont exploité les résultats d'un article de recherche publié il y a seulement deux ans pour réaliser la membrane en PVC sensible aux ions perchlorates. La faible tension mesurée est ensuite mise en forme par un circuit électronique. Maintenant elles envisagent d'ajouter un capteur de nitrates à leur projet et souhaiteraient effectuer différentes campagnes de mesures dans leur région et ailleurs en France.

Bravo à ces trois jeunes filles qui ont porté au plus haut niveau national leur projet et ont permis à la délégation Planète Sciences Nord-Pas-de-Calais de développer l'initiative de la délégation Planète Sciences Picardie.





CLIMAT : LES SCIENTIFIQUES SE MOBILISENT



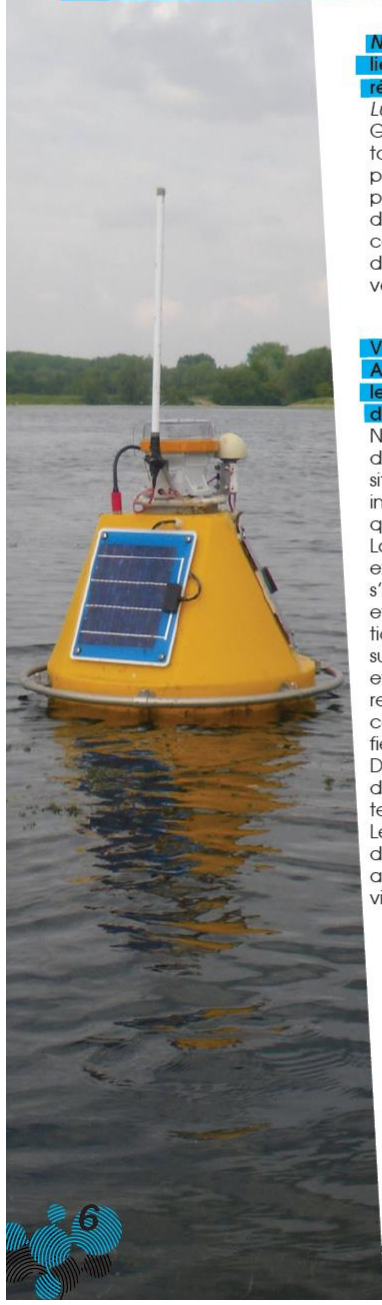
Ludovic Lesven, 34 ans

Né en bord de mer, ce Breton a été sensibilisé très tôt aux problèmes de pollutions. Enseignant-chercheur à l'université de Lille depuis 2011, Ludovic travaille aujourd'hui sur les pollutions métalliques dans l'eau et les sédiments, au sein du labo de spectrochimie infrarouge et Raman (CNRS/université de Lille). En parallèle, il développe des capteurs capables de faire des mesures en continu sur le terrain.

INTERVIEW

« La pollution du bassin Artois-Picardie risque d'empirer »

Ludovic Lesven, chimiste spécialiste des pollutions d'origine métallique dans l'eau et les sédiments.



Nord Éka 1 : Quelles sont les prévisions liées au changement climatique pour la région Nord-Pas-de-Calais ?

Ludovic Lesven : D'après les modèles du GIEC, on peut s'attendre à une augmentation de la température de l'atmosphère de 1,3 °C en 2100. Elle s'accompagnera d'une plus grande fréquence d'événements extrêmes : la région connaîtra plus souvent des sécheresses, de très fortes pluies et des tempêtes de vent.

Vous travaillez sur les eaux du bassin Artois-Picardie, quelles pourraient être les conséquences de ces modifications du climat ?

Notre bassin est l'un des plus pollués d'Europe, en raison d'une très forte densité de population et des nombreuses industries métallurgiques et sidérurgiques qui se sont installées le long des rivières. La situation risque d'empirer. Par exemple, les fortes pluies, au lieu de s'infiltrer progressivement dans la terre et d'aller recharger les nappes phréatiques, vont déplacer les polluants en surface (engrais, pesticides, métaux, etc) vers les rivières. Avec des sécheresses plus fréquentes, le sol sera moins couvert de végétation, ce qui va amplifier ce phénomène de lessivage. De plus, nos rivières sont peu profondes, de 3 à 4 mètres. Les vents forts vont agiter l'eau, remuer les sédiments au fond. Les polluants d'origine industrielle piégés dedans vont être remis en circulation, avec les effets que cela peut avoir sur la vie aquatique.

Et l'augmentation de température de l'air ?

Elle va entraîner le réchauffement de l'eau. Avec l'apport de nutriments comme l'azote et le phosphore par le lessivage des sols, les algues vont se développer.

Dans un premier temps, elles produiront de l'oxygène et piégeront le dioxyde de carbone (CO₂). C'est plutôt une bonne nouvelle mais si leur croissance s'emballle, l'équilibre risque d'être rompu : la dégradation des algues mortes va consommer tout l'oxygène de l'eau, entraînant la mort des poissons et autres espèces aquatiques. On rencontre de plus en plus ce phénomène d'eutrophication sur les côtes et dans les rivières françaises.

Pouvons-nous anticiper ces conséquences et nous y préparer ?

Oui, et nous avons intérêt à nous y prendre le plus tôt possible. En agriculture par exemple, au lieu des engrais classiques, rapidement lessivés par les arrosages et les pluies, il faut privilégier les engrais dits à diffusion lente. Sous forme de billes ou de granules. Ils se décomposent progressivement pour libérer les nutriments. Parce qu'il y aura plus d'ensoleillement, de nouvelles réactions chimiques vont se produire et de nouveaux polluants apparaître : il faudra développer de nouvelles techniques de traitement de l'eau et adapter les stations d'épuration dès que possible.

Il reste encore beaucoup d'inconnues, mais nous connaissons déjà des épisodes exceptionnels de sécheresse ou de pluie pour nous renseigner. Nous allons mettre en place un suivi sur quatre ans des rivières du bassin Artois-Picardie, avec l'aide de l'Agence régionale de l'eau. Des stations autonomes mesureront les variations du pH, du taux d'oxygène, des nitrates, des concentrations des polluants au fil de la journée, en fonction des conditions météo et du type de rivière. Cela nous aidera à mieux comprendre les phénomènes en jeu, afin de proposer plus de solutions d'adaptation aux politiques et aux décideurs.

➕ INFO
<http://nord-eka.fr>



Rivières sous surveillance

C'est une bouée comme celle-ci qui va servir de station de mesures autonome. Elle enregistrera les concentrations des polluants en continu, en fonction des conditions météo.

© DR



LA VOIX l'Étudiant
pour **Direct Matin**

www.lavoixletudiant.com un moteur de recherche unique sur les formations de la région Nord - Pas de Calais et Picardie. Des offres de stages et d'emplois, des actus, des vidéos, des podcasts, des bons plans...

SCIENCES

UNE VITRINE POUR LA SCIENCE

Plus d'une année de travaux auront été nécessaire pour transformer l'ancienne salle de soutenance des thèses de Lille 1 en expérimentarium.

Inauguré il y a moins d'un an, l'Xperium est la première réalisation concrète du Liliad Learning Center Innovation qui ouvrira ses portes à la rentrée 2016. «Xperium est destiné principalement aux lycéens et aux entreprises mais aussi aux personnels de l'université afin de pouvoir s'imprégner des activités de recherche du campus», explique Jean Cosléou, Professeur des Universités, Université Lille 1, directeur scientifique d'Xperium. Répartis par petits groupes, les «scientifiques en herbe» suivent un parcours construit autour de sept ateliers. À chaque étape, les visiteurs participent à des expériences pédagogiques et ludiques sur des thèmes aussi variés que les mathématiques, les sciences économiques et informatique, la biologie, la

physique, l'électronique, la chimie ou la robotique. Chaque expérience est présentée, réalisée, commentée par un doctorant spécialiste du domaine, capable de s'adapter et de répondre aux questions des visiteurs. Sur son stand de Chimie, une jeune doctorante explique à un groupe de lycéens médusés le principe du suivi de la qualité de l'eau en continu et à distance. «En cours nous étudions les réseaux d'assainissement des eaux usées, le fait de pouvoir expérimenter ce principe ça aide à comprendre plus vite» explique Sophie, élève en terminale S au lycée Raymond Queneau de Villeneuve d'Ascq. À l'atelier voisin, c'est Nao, le robot humanoïde qui suscite l'admiration du jeune public. «Xperium est une véritable vitrine de la science et des technologies. Notre ambition est de sensibiliser le monde économique à la recherche et l'innovation. Mais aussi de susciter des vocations chez les lycéens» conclut Jean Cosléou. • K. Abouchan



© La Voix l'Étudiant

Les visites sont gratuites, elles se programment sur rendez-vous du lundi au vendredi de 9h à 12h et de 14h à 17h. liliad@univ-lille1.fr

Depuis sa création, le lac du Héron n'a jamais abrité autant d'algues !

Bonne nouvelle pour l'écosystème : plantes et algues recouvrent plus de la moitié du lac, signe que la qualité de l'eau s'améliore. Un phénomène visible depuis un mois, auquel les experts cherchent encore des explications.

PAR MARIE VANDEKERKHOVE
villeneuedascq@lavoixdunord.fr

VILLENEUVE-D'ASCQ. C'est un paysage différent de celui du lac Saint Jean, face à Asnapio, où le promeneur peut imaginer marcher sur l'eau, recouverte d'une pelouse verte. Mais point de cornifle nageant dans le lac du Héron. Ici, ce sont des plantes et des algues différentes qui ont pris leurs aises dans le bassin d'orage, creusé au début des années 1970.

L'inventaire ne manque pas de poésie : on y trouve péle-mêle potamot crépu, enteromorpha intestinalis, cératophylle, spirogyre

“ Environ 70 % du lac sont colonisés par ces plantes et algues, dont la moitié de la surface. ”

ÉTIENNE FORTIN, DE L'ENM

ou lemna minor. L'élodée de Nuttall, le cauchemar des étés précédents, est elle aussi revenue sur le lac (voir ci-dessous). Toutes cohabitent dans une explosion de verts : « Environ 70 % du lac sont colonisés par ces plantes et algues, dont la moitié de la surface », comptabilise Étienne Fortin, responsable de la Chaîne des lacs/Val de Marque à l'Espace naturel Lille métropole.

Dans les archives de l'ENM, on n'a jamais noté une telle prolifération. D'autant qu'elle est sou-



Algues et plantes recouvrent la moitié du lac du Héron en surface et 70 % du plan d'eau.

daine : « Fin juillet, on apercevait seulement quelques taches d'élodée. Mi-août, une partie du lac du Héron était déjà recouverte », renchérit-il. Les experts sont d'autant plus surpris qu'auparavant, rien ne poussait dans le lac, prévu pour accueillir les eaux de ruissellement de la métropole... guère propres par nature ! La prolifération des végétaux prouve de fait « que la qualité de l'eau s'améliore, c'est bien pour les poissons, les insectes... », se félicite Étienne Fortin. Qui peine à expli-

quer les raisons d'une telle embellie verte : le lac est alimenté par différentes « sources ». « Pour l'instant, on ne fait qu'observer », précise l'ENM. Des analyses sont en cours, en lien avec la bouée scientifique mise à l'eau par l'Université Lille 1, en juin. Mais déjà, la végétation aquatique annonce l'automne : « Les plantes commencent à se dégrader progressivement, les feuilles jaunissent », pointe Étienne Fortin. Le lac va bientôt quitter son manteau chlorophylle. ■

On la croyait disparue, elle est revenue

Elle avait gêné la navigation en 2012, l'avait définitivement stoppée l'année d'après : l'élodée de Nuttall est revenue sur le lac. Elle l'a recouvert entièrement du printemps 2013 à l'hiver 2013-2014, avant de disparaître en février. On la pensait anéantie. Que nenni. Elle dormait au fond du lac.

Cette plante invasive a repris du poil de la bête mi-août et colonise à nouveau le plan d'eau. L'analyse des données de la bouée de l'Université Lille 1 permettra sans doute d'en savoir plus sur cet effet yo-yo. ■ M. VDK.



On la pensait anéantie, eh bien non. L'élodée de Nuttall est revenue sur le plan d'eau villeneuvois.

Lac du Héron : aider cet « égout à ciel ouvert » à devenir un étang

C'est l'objectif de l'Espace naturel Lille métropole qui, avec l'Université Lille 1, transforme le plan d'eau de 40 ha en laboratoire nature. Chercheurs et écogardes viennent d'installer des radeaux végétalisés pour étudier le pouvoir d'épuration du lac, son impact sur la Marque, et améliorer sa biodiversité.

PAR MARIE VANDEKERKHOVE
villeneuveascq@lavoixdunord.fr

VILLENEUVE-D'ASCOQ

Avec les beaux jours, les objets flottants sont revenus sur le lac. Point de retour des bateaux du club de voile, fermé définitivement en 2013 pour cause d'algue invasive, mais deux radeaux de 25 m². Ces nattes plantées, qui reposent sur des flotteurs en liège, ont un but scientifique. Elles vont permettre la prolifération des carex, des plantes aquatiques connues pour leur robustesse.

STIMULER LA BIODIVERSITÉ

Objectif : concurrencer cette peste d'élodée de Nuttall qui, depuis 2013, est l'âme damnée du lac du Héron (voir ci-dessous). Les carex vont offrir une alternative aux poissons et aux batraciens qui pourront y trouver refuge. « L'élodée ne va pas drainer la même faune car elle est plus dense. Là, nous allons créer des micro-habitats », explique Jérôme Pohnu, chargé du suivi de la qualité de l'eau à l'ENM.

Ces deux radeaux vont en outre créer une halte pour les oiseaux, en manque de berges sur ce vaste plan d'eau de 40 ha. Les volatiles ne sont pas toujours très à l'aise avec les cohortes de promeneurs qui colonisent les abords. Il faut dire qu'après le Bois de Boulogne, à Lille, le parc du Héron représente le site le plus fréquenté de la métropole : près de 600 000 visiteurs par an. De quoi prendre soin de son environnement.

« Notre souci, c'est de faire vivre un étang de façon naturelle et équilibrée, ce qu'il n'est pas au départ. N'oublions pas que le lac du Héron

est un grand égout à ciel ouvert ! », insiste Pierre Dhénin, directeur de l'ENM. En fait, si les eaux usées de Flers, Annappes et Ascq sont acheminées vers la station d'épuration, les eaux de pluie de la ville nouvelle, du Grand Stade à Hem, se déversent dans la chaîne des lacs. Les champs y avaient été creusés dans ce seul but.

De même, le ruissellement de la RN 227, qui fait le plein d'hydrocarbures, y termine sa course. En cas de fortes averses, même le tout-à-l'égout est susceptible de s'étendre dans le lac du Héron : la station d'épuration ne peut absorber un flot trop important. « Si le lac n'existait pas, nous devrions

« Notre souci, c'est de faire vivre un étang de façon naturelle et équilibrée, ce qu'il n'est pas au départ. »

PIERRE DHÉNIN

faire face à des inondations régulières », note Pierre Dhénin.

Avec ces radeaux, l'Espace naturel et les scientifiques veulent comprendre comment la vie se développe malgré tout dans ces eaux polluées. L'expérience, cofinancée par l'Agence de l'eau, a commencé en 2013 avec l'installation d'une bouée (voir ci-dessous). Pendant trois ans, les chercheurs vont se pencher sur le lac et son influence sur la Marque, sujet central d'une thèse universitaire sur l'eau. Les radeaux, eux, flotteront à vie sur le bassin d'orage. Au nombre de deux actuellement, ils pourraient être multipliés si les carex participent en effet à assainir ses flots. ■



Jérôme Pohnu et Pierre Dhénin devant l'un des radeaux installés depuis quelques jours pour étudier le pouvoir d'épuration du lac.

Une bouée au secours de l'eau

Elle a été imaginée par le laboratoire de spectrochimie de l'Université Lille 1 qui l'a mise à l'eau il y a un an. Après avoir passé l'hiver au chaud, la bouée a retrouvé le lac du Héron pour poursuivre sa mission : évaluer l'impact des flots et de la station d'épuration de Villeneuve-d'Ascq sur la Marque. Elle devrait elle aussi permettre de mieux comprendre le fonctionnement des plantes aquatiques. Alimentée par des batteries solaires, elle est munie de capteurs et envoie elle-même ses propres données aux chercheurs. ■



L'élodée reprend de plus belle

Elle donnera bientôt une couleur vert prairie au lac du Héron. L'élodée de Nuttall, cette plante aquatique qui n'en finit pas de proliférer depuis 2013, recouvre encore 85 % des fonds du lac, selon l'ENM. Elle n'aurait pas d'incidence négative majeure sur le milieu mais l'ENM se méfie de son surnombre. Restée tapie pendant l'hiver, elle devrait émerger avec les beaux jours, dessinant un champ frisé sur la quarantaine d'hectares du lac qu'elle colonise depuis 2012. En 2014, sans que l'on sache vraiment pourquoi, sa croissance avait été contenue. ■



En 2013, algues et plantes recouvraient 95 % du lac. En 2014, leur croissance a été moins massive, sans que les chercheurs ne sachent réellement pourquoi.

Voix du Nord – 3 éditions :

Armentières (le 10 mai 2015)

Seclin (le 10 mai 2015)

Roubaix (11 mai 2015)

Des radeaux végétaux pour aider le lac du Héron à se régénérer

VILLENEUVE-D'ASCQ. L'Espace naturel Lille métropole et l'Université Lille 1 viennent d'installer deux radeaux sur le

lac du Héron, recouverts de plantes aquatiques. Ces carex resteront sous l'œil des scientifiques pendant plusieurs années.



L'Espace naturel Lille métropole et l'Université Lille 1 ont installé des radeaux végétalisés pour étudier le pouvoir d'épuration du lac du Héron.

Objectif: étudier le pouvoir d'épuration du plan d'eau de 40 ha et améliorer la biodiversité. Le défi est d'ampleur: « Notre souci, c'est de faire vivre un étang de façon naturelle et équilibrée, ce qu'il n'est pas au départ. N'oublions pas que le lac du Héron est un égout à ciel ouvert », rappelle Pierre Dhénin, le directeur de l'ENM. C'est en effet là que se déversent les eaux de pluie des habitations de la ville nouvelle et de la RN 227, ainsi que les trop-pleins d'égout de la métropole.

On savait depuis 2013 que le lac était suffisamment sain pour le développement de l'élodée de Nuttal, une herbe qui avait recouvert sa surface à 95 %... obligeant le club nautique à mettre définitivement les voiles. L'élodée devrait cette année encore donner une teinte vert prairie aux flots du Héron. Mais les carex, ses « concurrentes », devraient stimuler la biodiversité.

L'ENM espère aussi, avec les radeaux, fournir une berge supplémentaire aux oiseaux, gênés par les cohortes de promeneurs. Il faut dire qu'après le Bois de Boulogne, à Lille, le parc du Héron est le plus fréquenté de la métropole, avec 600 000 visiteurs par an. ■

M. VDK.

Annexe 2. Liste des travaux scientifiques et communications en lien avec OPUR (2013-2015)

Conférences invités

1. Billon, G., Superville, P.-J., Prygiel, J., Mikkelsen, O. and Pizeta, I. What can bring high frequency monitoring for the understanding of trace metals behaviour in aquatic systems? Tracespec, 31 August – 04 September 2014, Aberdeen (Scotland).
2. Billon, G., Superville P.-J., Ivanovsky, A., Mikkelsen, O., Pizeta, I. and Prygiel, J. High frequency measurements for understanding the dynamic behaviour of trace metal concentrations in aquatic systems. 1st scientific meeting of the ROVALTAIN Foundation 2014, 8-9 October 2014, Alixan (France).

Communications orales

1. Superville, P.-J., Ivanovsky, A., Gorny, J., Defourne, F., Prygiel, J. and Billon G. Interest of high frequency measurement tools for trace metal monitoring in fresh waters. Symposium for European Freshwater Sciences, SEFS 9, Geneva, Suisse, 5-10 juillet 2015.

Communications par poster

1. Ivanovsky, A., Criquet, J., Lesven, L., Dumoulin, D., Prygiel, J., Hottin, F., Superville P.-J. and Billon, G. Chemical risk assessment of two treatment plants on a natural watercourse: the case study of the Marque river (Northern France). Tracespec, 31 August – 04 September 2014, Aberdeen (Scotland).
2. Ivanovsky, A., Dumoulin, D., Superville, P.-J., Criquet, J., Lesven, L., Prygiel, J. and Billon G. On the water quality of a natural watercourse (La Marque) in Lille metropolitan area, receiving urban and storm waters. A research project integrating the citizen community. 1st scientific meeting of the ROVALTAIN Foundation 2014: 8-9 October 2014, Alixan (France).
3. Superville, P.J., Defourne, F., Prygiel, J., Gorny, J. and G. Billon. Interest of high-frequency monitoring on trace metal behavior in freshwaters: the case study of the Marque River. 1st scientific meeting of the ROVALTAIN Foundation 2014: Alixan (France).

Article en préparation

Ivanovsky, A., Criquet, J., Dumoulin, D., Alary, C., Prygiel J. and Billon G. Water quality assessment of a river located in a peri-urban watershed by using low and high frequency monitoring: Case study of the Marque River (voir Annexe 5).

Annexe 3. Méthodes d'analyses

Alcalinité

L'alcalinité des eaux naturelles est définie comme la capacité de neutralisation des acides forts. Dans un système carbonaté (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}), l'alcalinité est définie comme suit :

$$Alcalinité = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Cependant, elle est généralement associée à la concentration en ions hydrogénocarbonates car il s'agit de l'espèce dominante à des pH retrouvés habituellement dans des eaux naturelles (8-8,5).

L'alcalinité a été déterminée par une titration automatique à l'aide d'une méthode potentiométrique avec de l'HCl à 0,05M (Metrohm, modèle 848 Titrino Plus). Le modèle est équipé d'une électrode de verre combinée à une électrode de référence Ag/AgCl [KCl] = 3M (marque Metrohm). L'alcalinité est calculée à partir de la concentration d'acide HCl ($mol \cdot L^{-1}$), du volume initial d'eau à doser (*i.e.* prise d'essai en mL) et du volume équivalent d'acide nécessaire pour neutraliser les bases présentes (mL).

$$Alcalinité = [HCO_3^-] = \frac{[HCl] \times V_{\text{éq.}}}{V_{\text{prise essai}}}$$

Avec $V_{\text{prise essai}} = 10$ mL et ajout d'acide HCl par pas de 0,05 mL.

Carbone Organique Dissous

Dans les milieux aquatiques, le Carbone Organique Dissous (COD) peut provenir de la minéralisation de la biomasse, du flux à l'interface eau-sédiment ou être apporté par les eaux usées.

Les tubes de prélèvements du COD ont été au préalable lavés dans des bains successifs (cf. micropolluants organiques) et carbonisés au four à 450°C afin d'éliminer toute trace de matière organique.

Le COD a été analysé à l'aide d'un COT-mètre (Shimadzu, TOC-V_{CSH}). La méthode utilisée est NPOC (Non Purgeable Organic Carbon). L'échantillon injecté reçoit de l'acide HCl 2M afin d'éliminer le carbone inorganique et subit ensuite une combustion dans un four à 680°C avec un catalyseur à base de platine. Le CO_2 produit est analysé par une cellule infra-rouge et la concentration est proportionnelle à la surface intégrée du pic.

Cations majeurs et Elements Trace Métalliques par ICP-AES et ICP-MS

Les cations Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} et Na^+ sont dit majeurs car présents à des concentrations de l'ordre du $mg \cdot L^{-1}$. Ils seront analysés et déterminés par un spectromètre d'émission atomique (ICP-AES : Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, type Vista Pro, Varian). Tandis que les éléments traces métalliques As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Zn ainsi que Fe et Mn ont des teneurs proches du $\mu g \cdot L^{-1}$ dans les eaux de surface de La Marque. Ces éléments ont été analysés par un spectromètre de masse (ICP-MS : Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ThermoElemental X7).

- **ICP-AES**

Les concentrations en éléments sont obtenues par le passage au travers d'un détecteur CCD (dispositif à couplage de charges) de raies lumineuses, ce qui donne un résultat en intensité. Chaque élément est détecté simultanément aux autres par une séparation grâce à une combinaison réseau-prisme. Ces raies sont spécifiques à chaque élément et dues à l'excitation des atomes et ions, à haute température (6000-10000 Kelvin) dans un plasma d'argon. La gamme de concentrations étalons est préparée à partir de solution élémentaire à 1000 mg·L⁻¹.

- **ICP-MS**

La solution est transformée en micro-gouttelettes dans le nébuliseur et ionisée dans le plasma d'argon (torche de quartz). La séparation des ions selon leur rapport $\frac{\text{masse}}{\text{charge}}$ a lieu dans le quadripole. Le détecteur de type multiplicateur d'électrons compte le nombre de coups et le logiciel de l'ordinateur embarqué les retranscrit en concentration par l'utilisation de la gamme de calibration. Cette dernière est réalisée à partir d'une solution mère multi-élémentaire à 1 mg·L⁻¹. Le rapport $\frac{\text{masse}}{\text{charge}}$ peut être identique pour certains éléments, pour pallier à ces interférences, l'ICP-MS est mis en mode CCT (Collision Cell Technology). Ce mode permet d'utiliser une chambre de collision avec un mélange gazeux à base d'hélium et d'hydrogène.

Anions et ammonium par chromatographie ionique

L'analyse des anions (Cl⁻, F⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻) et de l'ammonium ont été analysés au laboratoire de la MEL à Ronchin selon les normes AFNOR (NF EN 10304-1 et NF EN 14911 respectivement). Brièvement, le principe est le suivant : les anions ou les cations sont séparés sur une colonne spécifique (échangeuse d'anions ou de cations). Le détecteur est une cellule conductimétrique thermostatée et l'aire du pic est proportionnelle à leur concentration dans la solution analysée.

Micropolluants organiques par pré-concentration type SPE et analyse GC-MS

La filtration (0,7 µm, GF/F Whatman) a eu lieu 24h maximum après le retour au laboratoire et l'eau conservée à 4°C à l'abri de la lumière. Avant de procéder à l'extraction, l'eau filtrée a été dopée avec un standard interne, le pentachloronitrobenzène. L'Extraction sur Phase Solide (SPE) est réalisée en utilisant des cartouches BondElut Plex (200 mg, 6 mL Agilent Technologies), préalablement conditionnées par l'ajout successif de 5ml d'acétate d'éthyle, 5 mL de méthanol et 10 mL d'eau suprapure. Au minimum 750 mL de solution filtrée est passée au travers des cartouches à un débit d'un millilitre par minute. Les cartouches sont ensuite rincées avec 5 mL d'eau suprapure et séchées sous flux d'azote. Les composés sont par la suite élués de la cartouche par ajouts successifs de 6 mL d'acétate d'éthyle et 6 mL de méthanol et le volume pré-concentré à 500 µL par évaporation sous vide. Les solutions réduites sont analysées par GC-MS (Gaz Chromatography-Mass Spectrometry ; ThermoScientific Trace 1300), une chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (ThermoScientific ISQ-LT). La colonne de garde est composée d'un verre de silice désactivé (5 m de longueur, 0,25 mm de largeur) et la colonne de capillarité également en verre de silice a pour

caractéristique d'être semi-polaire (TraceGold 35-MS, ThermoScientific, 60 m de longueur, 0,25 mm de largeur). Le gaz vecteur est de l'hélium maintenu à flux constant d'un millilitre par minute. La température du four de la GC a été programmé comme suit : (i) montée de 80°C (stabilisation pendant 1,5 min) à 200°C par pas de 15°C par minute, (ii) montée à 280°C par pas de 6°C par minute et (iii) atteinte de 290°C par pas de 4°C par minute et stabilisation pendant 10 minutes. Les échantillons sont injectés en mode « splitless » à 280°C. L'identification de chaque composé se déduit de leur temps de rétention et du spectre de masse de l'étalon acquis en mode « full scan ». La quantification est réalisée en mode SIM (Selected-Ion Monitoring) et les réponses sont corrigées par l'utilisation d'un standard interne. Pour le diuron, l'analyse a été réalisée grâce aux caractéristiques du composé de dégradation (*i.e.* isocyanate) pour déterminer la concentration de la molécule recherchée.

Annexe 4. Liste des campagnes de terrain réalisées (Octobre 2014-Novembre 2015), des actions citoyennes, des principales réunions et du personnel non permanent recruté dans le cadre d'OPUR.

Ce premier tableau regroupe les principales actions réalisées sur le terrain dans le cadre d'OPUR. Certains déplacements n'ont pas été répertoriés, notamment la maintenance quotidienne des stations instrumentées de l'Agence de l'Eau par Giovanni Lamonica, celle de la bouée instrumentée par Frédéric Hottin ou la mise en place et le suivi des radeaux végétalisés par l'ENLM.

Date	Nom Mission	Nature prélèvement	Présents
13/10/2014	OPUR 9	prélèvement d'eau + paramètres généraux avec sondes	A. IVANOVSKY D. DUMOULIN
17/11/2014	OPUR 10	prélèvement d'eau + paramètres généraux avec sondes	A. IVANOVSKY T. BRIER
16/12/2014	OPUR 11	prélèvement d'eau + paramètres généraux avec sondes	A. IVANOVSKY T. BRIER
12/01/2015	OPUR SEDIMENT	Screening sédiments lac du Héron + Prélèvements d'eau de surface	A. IVANOVSKY C. FALANTIN PJ. SUPERVILLE D. DUMOULIN J. POHU F. LASEK J. CRIQUET A. BELLES V. ALAIMO
19/01/2015	OPUR 12	prélèvement d'eau + paramètres généraux avec sondes	A. IVANOVSKY V. ALAIMO
17/02/2015	OPUR 13	prélèvement d'eau + paramètres généraux avec sondes	A. IVANOVSKY D. DUMOULIN A. BELLES
17/03/2015	FILEAU	Mise en place du preleveur-filtreur	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
18/03/2015	MARQHER II-1	mission hebdomadaire en renforcement du suivi HF: eau	A. IVANOVSKY F. LASEK
20/03/2015	METAUX-HF	Installation de la station HF métaux + Prélèvements eau (Hempont)	PJ. SUPERVILLE
24/03/2015	MARQHER II-2	mission hebdomadaire en renforcement du suivi HF: eau	A. IVANOVSKY PJ. SUPERVILLE
25/03/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
25/03/2015	POCIS 4	Mise en place de capteurs passifs (Marque stations amont/aval + STEP)	J. CRIQUET D. DUMOULIN
25/03/2015	PECHE	Pêche électrique infructueuse	
27/03/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
29/03/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
30/03/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
01/04/2015	MARQHER II-3	mission hebdomadaire en renforcement du suivi HF: eau	A. IVANOVSKY D. DUMOULIN
01/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
03/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
05/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
07/04/2015	POCIS 4B	Retrait des capteurs passifs (Marque stations amont/aval + STEP)	A. IVANOVSKY D. DUMOULIN
07/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
08/04/2015	MARQHER II-4	mission hebdomadaire en renforcement du suivi HF: eau	A. IVANOVSKY PJ. SUPERVILLE
09/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
10/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
13/04/2015	POCIS 5	Mise en place de capteurs passifs (Cinétique Marque station aval)	J. CRIQUET D. DUMOULIN
13/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
15/04/2015	MARQHER II-5	mission hebdomadaire en renforcement du suivi HF: eau	A. IVANOVSKY D. DUMOULIN
15/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
17/04/2015	POCIS 5 B	Retrait de capteurs passifs (Cinétique Marque station aval)	J. CRIQUET D. DUMOULIN
17/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Maintenance station HF métaux + maintenance FILEAU (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
20/04/2015	POCIS 5 C	Retrait de capteurs passifs (Cinétique Marque station aval)	J. CRIQUET L. LESVEN
20/04/2015	METAUX-HF + FILEAU	Désinstallation station HF métaux et Fileau (Hempont)	PJ. SUPERVILLE C. FALANTIN
22/04/2015	POCIS 5 D	Retrait de capteurs passifs (Cinétique Marque station aval)	J. CRIQUET L. LESVEN
23/04/2015	POCIS 5 E	Retrait de capteurs passifs (Cinétique Marque station aval)	J. CRIQUET L. LESVEN
27/04/2015	POCIS 5 F	Retrait de capteurs passifs (Cinétique Marque station aval)	J. CRIQUET D. DUMOULIN
04/11/2015	PECHE	Pêche électrique d'épinoches et traitement des poissons par l'IRSTEA	

Ce tableau regroupe les actions citoyennes menées depuis septembre 2014.

Date	Nature de l'évènement
Sept 2014- Sept 2015	Animations Xperium
21/10/2015	Visite guidée du lac du Héron animée par Gabriel Billon pour le CCAS de VdA
nov-14	Visite du site par les étudiants de BTS GPN et rencontre des acteurs
déc-14	Tests des enquêtes sur le lac du Héron par les étudiants
janv-15	Retrait de végétaux sur des berges de la botte de Forest par les étudiants du BTS GPN avec l'ENLM
02/02/2015	Visite de laboratoires pour les élèves du club science du lycée Pasteur (Lille)
02/02/2015	Réunion de présentation de la bouée instrumentée et sonde perchlorate par les élèves du Lycée R. Quesneau (VdA) avec enseignants de Lille 1 et Veolia
01/02/2015	Réalisation des enquêtes sur le site du lac du Héron par les étudiants du BTS GPN
26/03/2015	Animation au Lycée Pasteur (semaine franco-allemande)
	enquête, visite, restitution des étudiants BTS GPN nov-avril 2015
17/04/2015	Visite du site d'étude (station de monitoring de l'agence de l'eau installées sur la Marque) par le conseil scientifique du nord pas de calais
21/04/2015	Restitution des résultats de l'enquête au lycée agroenv. d'Arras
25/04/2015	Animation CPN lac du Héron (voir photos)
27-29/04	Stage nature "la vie dans l'eau" du CPN
29/04/2015	Tournage film région
20/05/2015	Journées chercheurs citoyens Région NPDC
27/05/2015	Festival Mix'Cité
31/05/2015	Fête de la Nature à Villeneuve d'Ascq (Ferme du Héron)
02/06/2015	Animation par les étudiants du BTS GPN - 6ème - Camille Claudel (Vda)
04/06/2015	Visite stand Xperium par la haute borne
15/06/2015	Animation par les étudiants du BTS GPN – CM1 – Ecole Cézanne (Vda)

Ce tableau regroupe les réunions et animations scientifiques officielles des partenaires d'OPUR depuis janvier 2015.

Date	Nature de la réunion
07/01/2015	Réunion du comité scientifique du projet OPUR (avec comité de pilotage)
24/02/2015	Séminaire Sonja Lojen au LASIR
25/06/2015	Réunion du comité scientifique du projet OPUR
17/11/2015	Séminaire José-Paulo Pinheiro au LASIR

Personnel non permanent ayant participé au projet

Date	durée du contrat	type de recrutement	Recruteur	Nom	Prénom	Sujet
15/04/2013	4 mois	stage M1	ENLM	FALANTIN	Cécilia	Contamination des sédiments de la Marque et du lac
15/04/2014	4,5 mois	stage M1	ENLM	BURTHUN	Pratima	Dynamique du phosphore dans le lac et la Marque
06/01/2014	2 mois	Stage M1	Géosystèmes	LASEK	Florence	Flux à l'interface Eau-sédiment
01/02/2014	6 mois	stage M2	Géosystèmes	POMMIER	Laure	capteurs passifs et pesticides
12/05/2014	9 mois	Post-doc	Mines Douai	BELLES	Angel	capteurs passifs et HAP
24/03/2014	3 mois	stage L3	CEREMA	MAGOBHA	JM	comptage bactérien
05/01/2015	6 mois	Stage M2	ENLM	LASEK	Florence	Suivi haute fréquence de la Marque

Annexe 5. Publication en cours de finalisation

Water quality assessment of a river located in a peri-urban watershed by using low and high frequency monitoring: Case study of the Marque River

A. Ivanovsky⁽¹⁾, J. Criquet⁽¹⁾, D. Dumoulin⁽¹⁾, C. Alary⁽²⁾, J. Prygiel^(1,3) and G. Billon^{(1)*}

¹ LASIR; UMR CNRS 8516 – University Lille 1, Villeneuve d’Ascq, France

² Mines Douai, Département de Génie Civil & Environnemental, Douai, France

³ Agence de l’Eau Artois-Picardie, Douai, France

* Corresponding author (gabriel.billon@univ-lille1.fr)

Abstract (254 words)

Biogeochemical functioning of small river going through (peri)-urban area is challenging to understand because of multi-origin inputs that disturb its “natural” behavior. In this context, a monitoring strategy has been elaborated including historical analyses, low frequency monitoring (monthly sampling) over 1 year, and high frequency monitoring (one measurement every 10 minutes) in spring and summer. The following parameters have been considered for this study: rain, river flow, temperature, dissolved O₂, turbidity, conductivity, major elements (Ca, K, Mg, Na), nutritive salts and dissolved organic matter. The main findings of this study are performed in the Marque River are: (i) the river was impacted by urban and agriculture inputs. As a consequence, the concentrations of phosphate and inorganic nitrogen degraded the ecological status of the river; (ii) the classical photosynthetic/respiration processes were disturbed by the inputs of organic matter and nutritive salts in the river. (iii) during dry periods, the urban sewage inputs were more important during the day as proved by a more elevated river flow. Assimilation and/or nitrification processes occurred during the day but recurrent maxima were also observed due to anthropogenic inputs; (iii) Phosphate concentrations were dependent on oxygen contents in the river; (iv) high nutritive salt concentrations resulted in eutrophication process in the Marque River with low pH and concentrations of oxygen in summer. During rain storms, additional inputs of ammonium, biodegradable organic matter and sediment resuspension resulted in punctual anoxic events; and (v) inputs of nitrates were more diffuse, except in spring where high concentrations have been recorded.

Keywords: river, high frequency monitoring, biogeochemistry, nutritive salts, eutrophication, urban input.

1. Introduction

The European Water Framework Directive (2000/60/EC) and all daughter directives published from 2000 (see for instance XXX) aim at improving the quality of the water bodies (including surface and ground waters). The main objectives of this policy are to preserve and restore the water quality in each watershed of the European Union. For that purpose, quality grids and standards were established and national governments have to develop strategies of water monitoring and undertake remediation actions for the water bodies not achieving a good status. For some rivers, the objectives are still not achieved for the first deadline set to 2015 and derogations have been granted for 2021 or even 2027 (REF).

In northern France as in many parts of the world, the population increase especially in urban areas and therefore the environmental pressure on the rivers flowing through these areas is high. Nowadays, local authorities try to deploy as much as possible integrated and judicious management of these aquatic systems but they face to a historical pollutions and urbanism errors that do not permit to restore quickly degraded rivers. For instance in the Nord-Pas de Calais Region, 94% of the rivers are in bad chemical status and 18% are in bad ecological status according to the WFD threshold values (from data collected in 2011 and 2012, see <http://www.eau-artois-picardie.fr/>).

The start point before the restoration process is the water quality monitoring in order to understand the functioning of the aquatic system and highlight the pressures and impacts. Since the 2000s in the European Union, this monitoring for each hydrographic basin becomes statutory at low frequency to establish river status at a rate of monthly or bimonthly grab sampling. In France, the French Water Agencies are in charge of such monitoring on selected stations chosen in agreement with the European Commission. More recently, high frequency monitoring studies demonstrated that the data permit to go much further in the understanding of the functioning of rivers (Jordan et al., 2005; Palmer-Felgate et al., 2008; Rozemeijer et al., 2010; Cassidy and Jordan, 2011; Superville et al., 2011; Bowes et al., 2012; Bierzoza et al., 2014; Superville et al., 2014; Superville et al., 2015; Prygiel et al., 2015; Halliday et al., 2015). These studies complete cleverly the data gained by a periodically based conventional monitoring [*e.g.* distinction between point and diffuse sources (Halliday et al., 2015) ; nutrient diurnal inputs from sewage water (Halliday et al., 2014) or impact of heavy rain events (Boënné et al., 2014)]. In fact, grab samplings provide general trends (*e.g.* seasonal) or highlight global effects due to long term changes (*e.g.* climate change) contrary to high frequency monitoring which can allow the understanding of the main biogeochemical processes and the dynamic behavior of specific species (Boënné et al., 2014) at the scale of the day.

The aim of this paper is focused on the general biogeochemical functioning of a small river (The Marque River in northern France) going through a semi-urban area by taking into account several set of data of key physicochemical and chemical parameters, such as oxygen, pH and nutritive salts. For that purpose, historical data over 5 years, low frequency monitoring over 1 year (1 sampling per month) and high frequency monitoring over 2 months (measurements every 10 min) have been deeply analyzed. We are also going to demonstrate that this monitoring methodology is necessary to well characterize dynamic aquatic systems where punctual and daily events are in the same order of magnitude than the seasonal ones.

2. Material and methods

2.1. Presentation of the Marque River and the study site

The Marque-Deûle catchment has a surface area of 1120 km² with a high density of population (1400000 inhabitants in 2008) corresponding to 1320 inhabitants per km². The Marque valley is constituted by a clay alluvium on the top of limestone and an alternating of clay and sandstone layers. The topography is relatively low and the average rain is about 700 mm for 170 days per year (Lille Metropole, 2004). Moreover, low slopes promote the development of marsh and wetlands along the river. The Marque river is 32 km long and has a corresponding topographical basin of 135 km² (<http://www.hydro.eaufrance.fr/selection.php>). She is the last one in Lille European Metropolis (MEL) which is not channeled in its upstream part and is therefore considered as a natural stream although numerous multi-pollutions impacted its functioning in the past and its river bed was partially straightened. The Marque River catchment is divided into two main parts: the south catchment is suburban, close to the headwater characterized by an intensive agricultural land use and some wetlands; and the northern part is integrated in the east side of Lille metropolis. Almost 70% of the watershed is occupied by agricultural land (Figure 1) and 25 % by artificial area. The average flow over the ten last years was determined at Bouvines (L-II; X=660016 m; Y=2620839 m) and was equal to 0.62 m³.s⁻¹.

The monitoring site of this study located at Tressin (L-II; X=660973.6 m; Y=2626005.5m) has been chosen at the end of the suburban area and just upstream of an important urban WWTP (Waste Water Treatment Plant) [Inhabitants Equivalent 170000 (IE) with an average daily flow of 0.24 m³.s⁻¹] (Figure 1). It is situated very close to that used by the FWA at Forest sur Marque (L-II; X=660286.7 m; Y=2626452.4 m) (Figure 1) for its regulatory monitoring.

2.2. Historical and data provided by external institutions

Historical data from 2007 to 2012 were obtained from the regulatory monitoring undertaken by the local FWA Artois-Picardie at Forest sur Marque. All analyses were performed by an accredited laboratory (XXX) applying the existing standard methods and a rigorous quality certification system (XXX). The monitored parameters were the water temperature, the rain events, the water flow, the Suspended particulate Matter (SPM), the dissolved oxygen, the conductivity, the Dissolved Organic Carbon (DOC), and the following species and elements: SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, NH₄⁺, Ca, K, Mg and Na.

Rain records based on the average of the data collected at the waste WWTP (located at Forest sur Marque) with a rain gauge and the meteorological station of Lesquin (<http://www.infoclimat.fr/>) were taken to represent the Marque River watershed pluviometry. As for the river flow, the data collected by the DREAL (corresponding to a regional agency of the environment and land development) represented averages of the daily flow at Bouvines (located approximately 2 km upstream the study site).

2.3. Water sampling and analyses

2.3.2. Low frequency monitoring

A monthly based grab sampling has been performed from February 2014 until February 2015. Physicochemical parameters (temperature, dissolved oxygen, conductivity and pH) were recorded *in situ* using a Multiprobe (WTW). Grab water samplings were performed with Teflon bottles previously thoroughly washed and rinsed with ultrapure water (Milli-Q gradient, Millipore, $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) several times. Waters were directly filtered on site (0.45 μm , cellulose acetate, Sartorius). For

elemental analyses, water samples were acidified (2 % v/v) with ultra-pure nitric acid (Fisher Chemical, Optima grade) and stored in the dark at 4°C prior to analysis. Anions (Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) and ammonium (NH_4^+) were analyzed at the MEL laboratory (COFRAC accreditation) located at Ronchin. Anions concentrations were evaluated by ion chromatography ThermoFisher ICS-5000 (conductimetric and UV VWD-3100 detectors, KOH eluent generator) and ammonium concentrations were measured by ion chromatography ThermoFisher ICS-5000 with a conductimetric detector and methane sulfonic acid as eluent. Dissolved Organic Carbon concentrations (DOC) were analyzed by a TOC-meter (Shimadzu, TOC-V_{CSH}). Analysis of major cations (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+) and total phosphorus (P_{total}) were performed with ICP-OES (Varian Vista Pro, axial view). The amount of SPM (Suspended Particulate Matter) in the raw samples was determined by the filtration of 1L of water followed by the weighing of the filters after drying at 105°C during 24 hours.

2.3.3. High frequency monitoring

High frequency monitoring was performed at two periods of the year 2014-2015: in summer (23/06/2014 - 23/07/2014) and in spring (20/03/2015 – 20/04/2015), by using a mobile monitoring station belonging to the French Water Agency Artois-Picardie. It was constituted of a cabin of XX m² (with electrical power supply) supplied in river water by a centrifuged immersed pump (~ 15 m³ h⁻¹). An external system had also been installed in spring 2015 to record the river flow every ten minutes. At the entrance of the station, a series of sensors allowed the measurement of temperature and pH (Yokogawa, model SC21 AGP24), conductivity (Yokogawa, Cell X00168), oxygen (WTW, TriOxmatic 690), turbidity (Metrawatt, model GTU702) and ammonium (WTW, model NH 500/TC). The total organic carbon contents were determined with a Shimadzu apparatus (model TOC 4200), in which the organic carbon was oxidized in an oven at 680°C in presence of a catalyst (alumina balls). The amount of CO₂ liberated was then detected with an infra-red detector. The water was then filtered at 40 µm (WTW PurCon) for nitrate and phosphate analyses. The nitrate ion was detected by molecular absorption in UV light (WTW, model TRESCON N211). As for phosphate, the concentrations were measured by spectrophotometry with a double beam spectrometer at $\lambda = 950$ nm after the formation of a yellow vanadomolybdate complex. Measurements were recorded each 10 minutes. Finally, the whole set of data was collected and treated after calibration of the apparatus.

3. Results and discussion

3.1. Overview of the river functioning

The historical data (from 2007 to 2012; 12 to 45 values per parameter) on general parameters (water temperature, rain events, water flow, SPM, dissolved O₂, DOC, conductivity, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) are presented Table 1. The average temperature over these 5 years was 12.3°C with extrema values recorded in August 2009 (22°C) and February 2012 (0.9°C). Temperature contrast between winter and summer times was strong between minimum and maximum, with an average difference of about 14°C, suggesting that the groundwater should not be the main source of the river. As for dissolved dioxygen, the average concentration value was 7.2 mgO₂·L⁻¹ corresponding to a mean saturation of 66 % between 2007 and 2012. This slight unsaturation is due to the dominance of the respiration process over the photosynthetic activity, not compensated by the fluxes of O₂ from the atmosphere. This first result underlines the probable eutrophication, even the dystrophy state of the

Marque River (REF), accentuated by the laminar flow that does not promote the re-oxygenation of the water. That is reinforced by the extreme values recorded in April 2007 (147 % of oxygen saturation) and in June 2007 (20% of oxygen saturation), which highlight that the production/degradation cycles may be important within a short period. Conductivity, dissolved organic carbon (DOC), major cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+}) and sulfate concentrations did not vary significantly during these 5 monitoring years (Table 1) as indicated by the coefficient of variation (%RSD) not exceeding 23 %. Although these parameters should have evolved according to the weather, and particularly during rainy events and long dry periods, the observation scale does not permit to extract any relevant trends. However, it is important to mention that the conductivity values (average: $965 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) were elevated in comparison with other rivers in the Artois-Picardie basin (e.g.: annual average from 2007-2012 of $527 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the Helpe and $710 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for the Hogneau Rivers, considered by the FWA as relatively similar to the Marque River). High conductivity in the Marque River is a combination of four factors: (i) the presence of an important fraction of limestones bedrocks easily soluble, (ii) pH values in the range of 6.9-7.9 favoring dissolution of carbonates; (iii) the contribution of ground water in the vicinity (average of $1200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ from waters sampled in 9 piezometers located close to the river, personal data); and (iv) anthropogenic inputs (e.g. the annual mean of conductivity at the exit way of the Villeneuve d'Ascq WWTP is $986 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Conversely, SPM concentration values were highly variable over the 5 years (average value of $27 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ with a variation coefficient of 148 %), depending probably on several physical processes like water flow and rain which can lead to partial re-suspension of bed sediment, river bank erosion and/or input of particles from runoff (e.g. Chapman, 1996). Finally, this long term monitoring performed by the Water Agency on the composition of water gives some general information but must be only considered as a review of situation.

To go further in the functioning of the Marque River, a monthly monitoring has been undertaken from February 2014 to February 2015. The results of physicochemical parameters are presented in Figure 2 and Table 2. The dissolved oxygen concentrations varied between $2.4 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (25% of saturation) and $13.1 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (109 % of saturation) (Figure 2). Surprisingly, the highest values were recorded in winter and the lowest ones in summer despite the presence of macrophytes during summer. Moreover, except in December, the river was under-saturated in O_2 which was in accordance with the historical data. Hutchins et al. (2010) assigned the low dissolved oxygen concentrations during summer to a lower photosynthetic activity, because of the riparian vegetation development. Indeed, if riverbanks were covered by trees (that is partially the case in the Marque River) the luminosity in the water is lower and affect negatively the photosynthesis activity. In our case, as the primary production was very active in summer (with high density of macrophytes), the massive consumption of oxygen was probably due to respiration process bound to high organic matter content, degraded in surface sediments and in the water column (that did not exceed 1 m during dry periods).

pH values varied between 6.7 and 7.8 (Figure 2), with the lowest values between May and September, in accordance with the supposed higher mineralization during this period (see historical data). No Pearson correlation was noticed between pH and the other parameters recorded at this observation scale. Conductivity was linked to the concentrations of Ca^{2+} (as shown Figure 2), Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} and to a lesser extent to Na^+ and K^+ (Table 2). The variations observed seemed to be mostly linked to rainy events with for instance 2 minimal values in July and August 2014, where dilution of

dissolved salt occurred (see for instance Roy et al., 1999 + REF). However, as shown Figure 2, this process may be more complicated because the contents of dissolved salts in the river depend also on pH values, origin of the inputs (direct runoff weakly charged in salts or conversely diffuse input from ground water and soils re-enriched in salts). For instance, in June, where the flow was high (XXX), the conductivity value was quite similar to that in September (with a flow of only XXX).

The DOC concentration (Figure 2) was globally constant during the monthly monitoring with a mean baseline of $4.9 \pm 1.0 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$. However two maxima ($15 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ and $21 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ respectively in October and November 2014) were noticed. This period was influenced by heavy rain events especially during the 48 hours before the sampling (average of 15 mm of rain during the couple of days before the sampling). As the Marque River goes through an urbanized area with the presence of numerous buffer tanks (REF), heavy rains result in the rapid discharge of sewage not well treated and rich in biodegradable organic carbon. The evolution of SPM contents in the Marque River (Figure 2) was very heterogeneous during the year with a minimal value of $6.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (July 2014) and a maximal one of $237 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (January 2015). With this low frequency monitoring, the variations were hardly explainable: they depended probably on rain events, river flow that re-suspended sediment particles, erosion of the banks, and season (in winter, soil erosion should be maximal due to a less important vegetation cover).

3.1.2. Nutrients

Among the main downgrading parameters of the water bodies in the Artois-Picardie basin, phosphorus and to a lesser extent ammonium are often cited (AEAP, 2007). Generally, they come from agricultural activities and waste waters not correctly treated.

Dissolved inorganic nitrogen species concentrations (NH_4^+ , NO_2^- and NO_3^-) were recorded during the period 2007-2012 and are displayed Table 1. Nitrate was the dominant specie with a mean over the 5 years around $3 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$, followed by NH_4^+ ($2 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$) and NO_2^- ($0.2 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$). These values (corresponding to a total inorganic nitrogen content of $5.2 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$) indicated an enrichment of inorganic nitrogen species when comparison was made with the world average value proposed by Garrels et al. (1975) ($\text{N}_{\text{inorg.}} = 0.95 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$). Dissolved phosphate concentrations were also relatively high (with a global average about $0.6 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$) compared to the world average estimated around $0.078 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Garrels et al., 1975). These values underline high contents of nutrients in the Marque River, promoting probable recurrent eutrophication events, as suggested by the important variations of dissolved oxygen concentrations. In addition, the data indicate an anti-correlation (based on 44 values, $p = 0.05$ and $R_{\text{critical}} = 0.29$) between nitrate and ammonium ($R = -0.64$) as well as between nitrate and phosphate ($R = -0.70$). Although the evolution of these three parameters did not seem really linked to the meteorology at our observation scale, this behavior could be explained as follows: during rain events, the leaching of agricultural soils could enrich the water in nitrate and conversely it results in the dilution of the continuous input of ammonium and phosphate, discharged from urban sewage, not well treated or not treated at all (Bowes et al., 2015; Gasperi et al., 2012).

This preliminary overview on the nutritive salt behavior in the Marque River has been completed by a low frequency monitoring in 2014. The results are presented Figure 3. Considering NH_4^+ , the mean concentration was very close to that calculated from the historical data ($2.3 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$). Although no seasonal variation has been detected, three maxima have been noticed in May 2014 ($4.4 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$), September ($4.6 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$) and October ($4.7 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$), each time at relatively low river flow (0.3 - 0.6

$\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) compared to the annual average of $0.9 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$. Conversely, the lowest values (e.g. $0.6 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ in February 2014 and August 2014) were recorded either at high flow or heavy rains.

Considering the nitrates (Figure 3), the highest concentration was recorded in January 2015 with $15 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$. This value was probably linked to a strong soil leaching enriched in fertilizers. Without this exceptional value, the mean concentration of nitrates is $3.2 \text{ mgN}\cdot\text{L}^{-1}$ (approximately as the one calculated from the historical data) with a variation coefficient of 32% with no seasonal tendency. Phosphate concentrations rose from February 2014 ($0.13 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$) to July 2014 ($0.95 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$) before a drop in August 2014 due probably to dilution effect ($0.33 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$). Two punctual maxima were also recorded in October 2014 and January 2015 around $0.61 \text{ mgP}\cdot\text{L}^{-1}$ (Figure 3).

In order to better explain the co-evolution of the parameters recorded monthly, a Pearson correlation test was performed on the dataset (based on 11 values, $p = 0.05$ and $R_{\text{critical}} = 0.6$). For this test, all the results obtained in August were withdrawn because this sampling day was highly impacted by heavy rain on the D-day (13.2 mm) and 2 days before (22.7 mm), additionally the extreme value of nitrate in January was also not considered.

According to the calculations, phosphate and oxygen concentrations were anti correlated ($R = -0.86$). This tendency could have been explained by phosphate assimilation during the photosynthesis process as previously observed (REF). However, the maximal concentrations of oxygen occurred rather in winter with low primary production. More probably, the low concentrations of oxygen in spring and summer resulted in partial dissolutive reduction of iron hydroxides in surface sediments, liberating progressively high contents of phosphate previously adsorbed in the river (REF), and that could not be completely assimilated by the primary production. The increase of phosphate concentration was also supported by the mineralization of organic matter that occurred in spring and summer. An anti-correlation was also highlighted between oxygen and ammonium ($R = -0.68$). This behavior was probably caused by autochthon and/or allochthon organic matter mineralization through the ammonification process (Nimick et al. 2011) and possible direct anoxic inputs of sewage rich in ammonium. Moreover, when oxygen concentration increased, the nitrification process was more effective (Nimick et al. 2011; Boëne et al. (2014). This hypothesis was also supported by the anti-correlation between ammonium and nitrates ($R = -0.71$), although the input of these two species came also at least partly from different sources (see the historical data).

Despite the visual similarities observed between phosphate and ammonium (Figure 3), these parameters were not correlated very well ($R = 0.63$), although their stability in the water column were better when oxygen contents were low. Their origin and biogeological cycles were however different explaining this poor correlation. It was also the case for pH and oxygen that were not correlated ($R = 0.45$), although a simple view of respiration/photosynthetic processes should results in a strong correlation between this two parameters (REF).

Overall, from this first low frequency monitoring approach (including also historical data over a 5 years period), and because the functioning of the river was rather complex with a lot possible forcing parameters, only a few key points have been clearly established concerning the biogeochemical processes occurring in the Marque River. Some hypotheses have also been formulated but should be closely examined through a more intensive monitoring. For that purpose, a monitoring station belonging to the French Water Agency has been deployed two times in 2014 and 2015 with measurements of the key parameters every 10 minutes.

3.2. Value –added high frequency monitoring

3.2.1. Meteorological and hydrological considerations

Several types of weathers have been encountered: dry periods (*i.e.* no rain, low river flow) between June 23-27th 2014, July 1-5th 2014, July 12th-24th 2014, March 20th-24th 2015 and in April 2015. Conversely rainstorms especially occurred in June 28 and July 7th 2014 and a wet period in March 24th to April 5th 2015 (Figure 5, Figure 6). River flow was very reactive to rainy events: for instance, the rainstorm of the end of June 2014 led to a quick increase of the flow by a factor 3 in 24 hours. This confirms that: (i) numerous storm water overflows are directly connected to the river (Internal Report from Lille Metropolis); and (ii) the watershed is significantly well drained although the topography is low. It also means that the surrounding pollutants deposited on surface (roads, field...) and present in storm water overflows principally in particulate form should be at least partly discharged quickly into the river, impacting probably the water quality. As for the water level, the curve is particular with generally a slight decrease during the night and an increase throughout the day. This characteristic was particularly visible during dry periods (*e.g.* from 23th to 28th June 2014) when no rain water inputs disturbed these small evolutions. This cycle was due to human activity during the day with higher waste water discharges. These inputs contribute to enrich water of biodegradable organic matter and explain the systematic under-saturation of oxygen in the Marque River during the day whereas photosynthetic processes occur (Committee on Inland Aquatic Ecosystems National Research Council, 1996).

The background level of the turbidity in the Marque River was estimated at around 5-10 FNU and values increased logically with rainy events because of sediment resuspension and particles inputs from storm overflows, soil leaching and river banks erosion (Figures 5 and 6). It was also surprising to observe so clearly small daily variations in summer 2014 and spring 2015 with turbidity increasing during nighttime. Such behavior had probably not an anthropogenic origin because the highest discharge flow took place rather during the day as mentioned above. A deep study on daily cycle of turbidity has been published by Loperfido et al. (2010). Among the most probable processes proposed, was the nocturnal activity of aquatic organisms re-suspending sediment particles. The precipitation of calcite as a function of pH would have rather increased the turbidity during the day, and the limited daily variation of pH values (~ 0.1 upH) would have hardly explained cyclic processes of flocculation/dissolution of sediment particles (Jensen, 2003; Loperfido et al., 2010).

As mentioned previously, conductivity values were elevated with an average of $916 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ and a baseline around $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ for both monitoring period. Rains contributed systematically to lower momentarily the conductivity values by dilution of the river water (from a few days to 1-2 weeks depending on the intensity and the duration of the rainy event). This trend strengthens the fact that the drainage of the watershed is quick because the rain water has no time to be enriched by dissolved salts, conversely to surrounding underground waters. It also suggests that the supply fraction of ground waters to the Marque River should be limited compared to that of rain water during wet periods.

3.2.2. Primary production

The dissolved oxygen and pH evolutions of the Marque River are displayed Figures 5 and 6. The Marque River was generally under-saturated towards O_2 and the values ranged between 0.42 and 34 % of oxygen saturation in summer and between 24 and 96 % of oxygen saturation in spring. Daily variations of oxygen concentrations were clearly evidenced and were in agreement with previous

studies (e.g., Nimick et al., 2011; Whitney 1942) which observed the classical primary production cycle: consumption of oxygen during the night because of the respiration process and increase of oxygen during the day due to the photosynthetic process. More precisely, the amplitudes of such variations were more important in spring (with an average of 23.3 % of and maximal amplitude of 53 %) than in summer (mean of 23.9 % and a maximal amplitude of 14%). Minimal values of oxygen saturation were recorded during rainy events (cycles can even be hardly detected) due to biodegradable OM inputs which masked partly oxygen production and higher suspended material concentrations which reduced photosynthetic processes if the water was too turbid (Loperfido et al., 2009). In extreme cases (such as the 27/06/2014), anoxic situations even occurred for several hours. As already pointed out in the low frequency monitoring, the most striking feature was the low average of oxygen concentration in summer (in average 15.3 % of oxygen saturation), although the river was fulfilled by macrophytes. This phenomenon was also pointed out by Boëne et al. (2014) and other studies (Dawson et al., 2001; Guasch et al., 1998; Raymond et al., 1997) revealed that low oxygenation was recorded in rivers when nutrients were in excess, as it was the case of the Marque River, especially concerning ammonium and phosphates. These results combined with those gained from the low frequency monitoring proved that during wintertime, the good oxygenation of the river was due to slow rate of mineralization process, coupled with high hydrodynamic conditions caused by wind and rains. The beginning of the primary production in spring did not compensate the acceleration of the mineralization processes which occurred in the water column (that generally did not exceed 1.50 m) and also in the surface sediments (principally composed of alluvions). Finally, in summer, when the river was fully covered by macrophytes, most of the water was confined under the stems and the leaves, with high mineralization process at the sediment-water interface and probably weak exchanges with atmospheric O₂, so that the oxygen saturation of the river was minimal with periodically anoxic events.

As for pH, the photosynthetic process resulted logically in the increase of pH values during the day (Wright and Mills, 1967) but with amplitudes that did not exceed 0.2 upH over the 2 month monitoring periods, due to the buffering effect bound to high carbonates contents. In summer, as stated above, the respiration process was particularly important so that pH values were lower than in spring (in average of 0.5 upH). Daily amplitudes of pH were also more important in spring than in summer, demonstrating that the photosynthetic processes were more active during the development of the plants. (Parker et al., 2005; Gammons et al., 2001; Jarvie et al., 2000). In all cases, rainy events tended to introduce slightly acidic water to the system accompanied with biodegradable organic matter and ammonium from waste waters. These periods led to significant drops of pH values as shown the 28/06/2014 and the 25/03/2015. Note further that, rain event effects on pH persisted during the same periods than on the conductivity (that are up to several days). This finding suggests also that periodically, release of trace metals like Zn, Cd or Mn may occur as a consequence of less basic pH values (Cicerone et al., 1999; Kurz et al., 2013).

3.2.3. Nitrogen, phosphorus and organic matter

During the high frequency monitoring in the Marque River, 2 species of nitrogen were recorded: NO₃⁻ and NH₄⁺. Nitrate exhibited high concentrations whatever the seasons monitored (average of 4.3 mgN·L⁻¹) with values slightly higher at the end of spring than in summer. For comparison, threshold value for the ecological status about NO₃⁻ between good and moderate status is at 2.26 mgN·L⁻¹. In addition, nitrate concentrations did not decrease with time when compared to the historical data

suggesting that remediation plan need to be undertaken. The evolution of the concentrations at the scale of the day was not always as clear as those observed for oxygen and pH. However, when daily variations occurred in spring (in summer, such variations were not relevant), a decrease of about 20 % was observed in the afternoon (see for instance the 5 first days of the monitoring without rain), probably related to the photosynthetic process consuming nutritive salts. At night, regeneration of nitrate seemed to occur through nitrification process. In spring period, the precipitations did not disturb the concentrations of nitrates, suggesting a kind of equilibrium between river water and external inputs from the fields, the small tributaries and other water discharges, and proving that the pollution by nitrate is diffuse. In summer, the behavior seemed to be a little bit different with an impact of rain water more significant that resulted in the drop of nitrate concentrations over several days to weeks. For instance, the rainstorm event at the end of June (*i.e.* June 27th) led to a sharp drop of nitrate concentration down to 1.13 mgN·L⁻¹. This observation suggests that a large fraction of nitrate present in the fields in spring was assimilated and was not leached anymore with rain during summertime (REF).

The relative variability of ammonium was more important than that of nitrate at the scale of the day and the daily cycles were more evident. Generally during dry period (see for instance between 23/06/2014 and 28/06/2014), the ammonification process dominated at night with amplitude achieving up to 1.5 mgN·L⁻¹. The concentration decrease observed during the day corresponded obviously to an assimilation process by the photosynthetic process and the oxidation of ammonium to nitrate as well. This general shape of the curve must however be qualified because the external inputs of ammonium in the Marque River were mainly due to waste water discharge and agriculture activity. For instance, it was usual in the curve depicted Figure 5 during dry periods to point out a secondary maximum during the day, due to discharges of untreated waste waters. Furthermore, the large input of ammonium was really bound to rainy events, whatever the period suggesting that the main sources came from urban waste waters not well treated or even untreated and farm fields leaching. However, it was not possible to discriminate the percentage of each input.

The high frequency monitoring of phosphates concentrations have been only recorded in spring 2015 for technical reasons. During this period, the concentrations ranged between 0.10 and 0.30 mgP·L⁻¹ with an average value of 0.20 mgP·L⁻¹. These values were characteristic of eutrophic systems (Dodds *et al.*, 1998), suggesting recurrent inputs in the river. While the phosphates concentrations tended to drop at high water depth level because of dilution effects, they rose up however after rainy event in a few specific days as March 24th (+ 0.30 mgP·L⁻¹) and March 29th (+ 0.25 mgP·L⁻¹). These inputs were mostly due to direct discharges (such as urban waste waters) because of the low solubility of phosphates in oxic conditions. As a consequence, the farm field leaching would not provide high quantity of dissolved phosphates in the river (REF). Daily variations were not pointed out during this monitoring. However, from 09/04/2015, the concentrations increased as the daily cycles of oxygen were more important, suggesting: (i) mineralization process of organic matter dominating at night with production of dissolved orthophosphates (ii) locally, concentrations of oxygen should dropped to very low values. In this case, iron hydroxides could be partially reduced by the bacterial activity, resulting in the dissolution of phosphates previously adsorbed.

Dissolved organic matter was monitored through the analyses of organic carbon concentration. However, the filtration efficiency before the on line analysis was limited only by a vortex system, so that a fraction of particulate carbon was also taken into account. In these conditions, it was not

surprising for instance to observe maximal values simultaneously with those recorded for the turbidity the 28/06/2014 and the 02/04/2015. Except these two particular situations, the evolution of dissolved organic carbon was not obvious with any daily cycles and some peaks recorded during rainy events even if the turbidity did not evolve. Overall, a more intense bacterial activity in summer tended to increase slightly the dissolved organic matter content in the water (around $7.5 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ in spring and $9.8 \text{ mgC}\cdot\text{L}^{-1}$ in summer). The difficulty to explain the evolution of dissolved organic matter was that it represents a transient component between the particulate organic matter and the inorganic carbon during the mineralization process. In the future, it would be more interesting to use a more efficient filtration system to remove all the particulate organic matter and to add other apparatus to go further in the characterization of natural organic matter (such as UV-visible and fluorescence spectroscopies).

4. Conclusions

Our multi temporal scale approach, associating historical data, low and high frequency monitoring has proved to be a pertinent tool for well understanding the major biogeochemical process that occurred in a river subject to various anthropogenic pressures. Historical data and monthly grab sampling allowed for setting up an overview of the average contents of species and suggesting some general processes. The value-added high frequency monitoring permitted to go much further in the interpretation of the data and to propose and/or confirm more precise processes. The main highlights of this study applied to the Marque River (northern France) going through a peri-urban area are:

- The river was impacted by urban and agriculture inputs. As a consequence, the concentrations of phosphate and inorganic nitrogen degraded the ecological status of the river;
- More precisely, during dry periods, the urban sewage inputs were more important during the day as proved by a more elevated flow in the river. Assimilation and/or nitrification processes occurred during the day but recurrent maxima were also observed due to anthropogenic inputs;
- The high nutritive salt concentrations resulted in eutrophication process in the Marque River with low pH and concentrations of oxygen in summer, whereas the river was covered by macrophytes. During rain storms, additional inputs of ammonium, biodegradable organic matter and sediment resuspension resulted in punctual anoxic events; the input of nitrates was more diffuse, except in spring where high concentrations have been recorded;
- The classical photosynthetic/respiration processes were disturbed by inputs of organic matter and nutritive salts in the river; however, in specific periods, consumption of nitrates and ammonium are evidenced during the day whereas ammonification and nitrification took place at night. Phosphate consumption was really not obvious and the concentrations were rather dependent on oxygen contents in the river.

Finally, all these findings are going to serve as basis for further investigations on micro-pollutants, especially metals that are sensitive to pH, O_2 contents, redox potential with inputs coming from urban sewage and road leaching, pesticides that will complete the farm field leaching processes and pharmaceutical products as well as other substances like caffeine, that will be used exclusively as urban sewage tracers.

Acknowledgments

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

Table 1

	Wflow ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$)	Tw ($^{\circ}\text{C}$)	Rain (mm)	SPM ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	O ₂ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	O ₂ (%sat.)	σ (25°C)	DOC ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Average	0.48	12	1.4	27	7.2	66	966	6.2
%RSD	80	41	230	130	51	49	14	16
Maximum	2.3	22	19	210	15	147	1216	9.7
Minimum	0.1	0.9	0	2.0	2.2	22	525	4.3
Number of values	44	44	45	45	32	32	14	45
	Ca ²⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	K ⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Mg ²⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na ⁺ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	NH ₄ ⁺ ($\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO ₃ ⁻ ($\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$)	NO ₂ ⁻ ($\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$)	PO ₄ ³⁻ ($\text{mgP}\cdot\text{L}^{-1}$)
Average	149	9.7	12	42	1.9	3.1	0.2	0.6
%RSD	10	10	13	16	88	45	69	67
Maximum	174	11	15	53	8.2	5.4	0.7	1.4
Minimum	117	8.1	9.0	32	0.02	0.2	0.01	0.1
Number of values	12	12	12	12	45	45	45	45

Table 2

	Average	%RSD	Maximum	Date max	Minimum	Date min
Ca ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	134	23	160	Feb-15	71	Aug-14
Mg ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	11	22	13	Sep-14	6	Aug-14
Na ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	36	29	50	Jan-15	13	Aug-14
K ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	13	68	41	Dec-14	6	Feb-14
NO ₃ ⁻ ($\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$)	4.2	83	3.5	Jan-15	15	Oct-14
NH ₄ ⁺ ($\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$)	3.0	71	6.1	Oct-14	0.49	Jan-15
NO ₂ ⁻ ($\text{mgN}\cdot\text{L}^{-1}$)	0.20	65	0.56	June-14	0.06	Feb-14
PO ₄ ³⁻ ($\text{mgP}\cdot\text{L}^{-1}$)	1.3	56	2.9	Jul-14	0.40	Feb-14

Figure 1

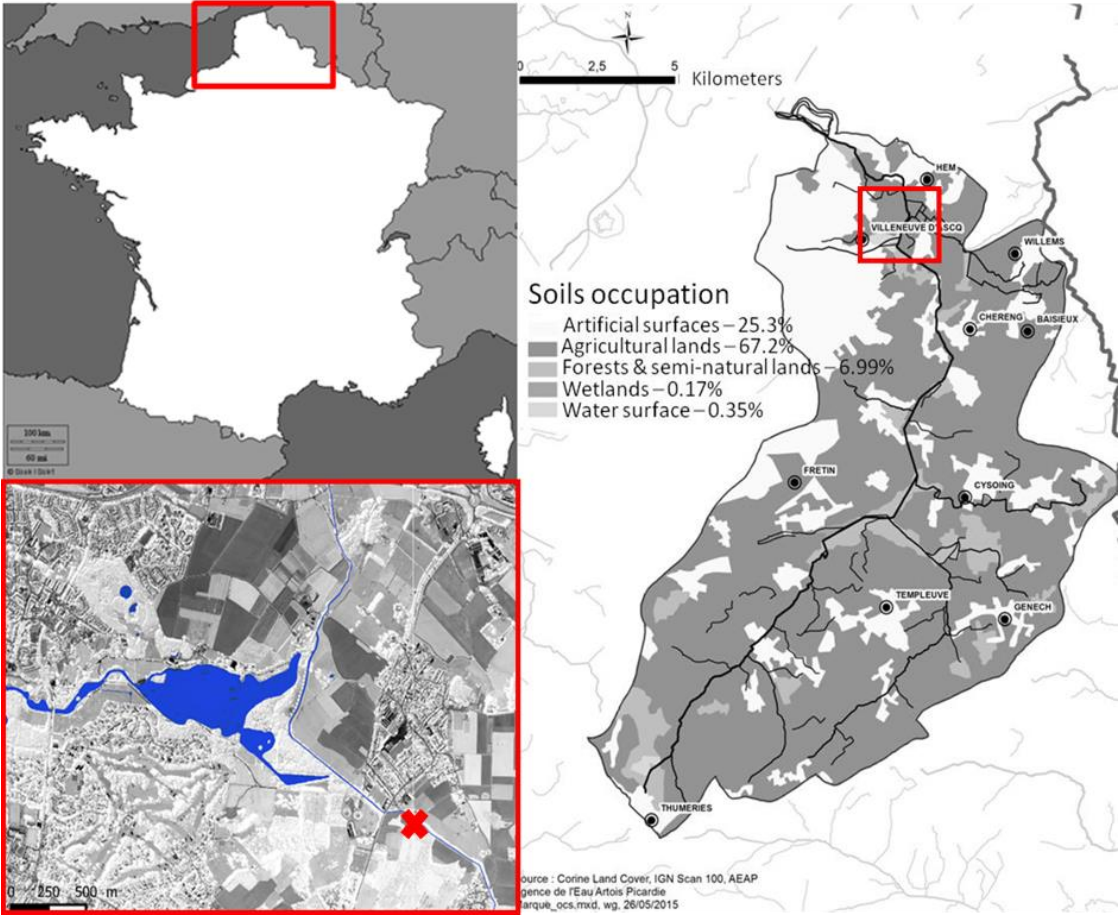


Figure 2

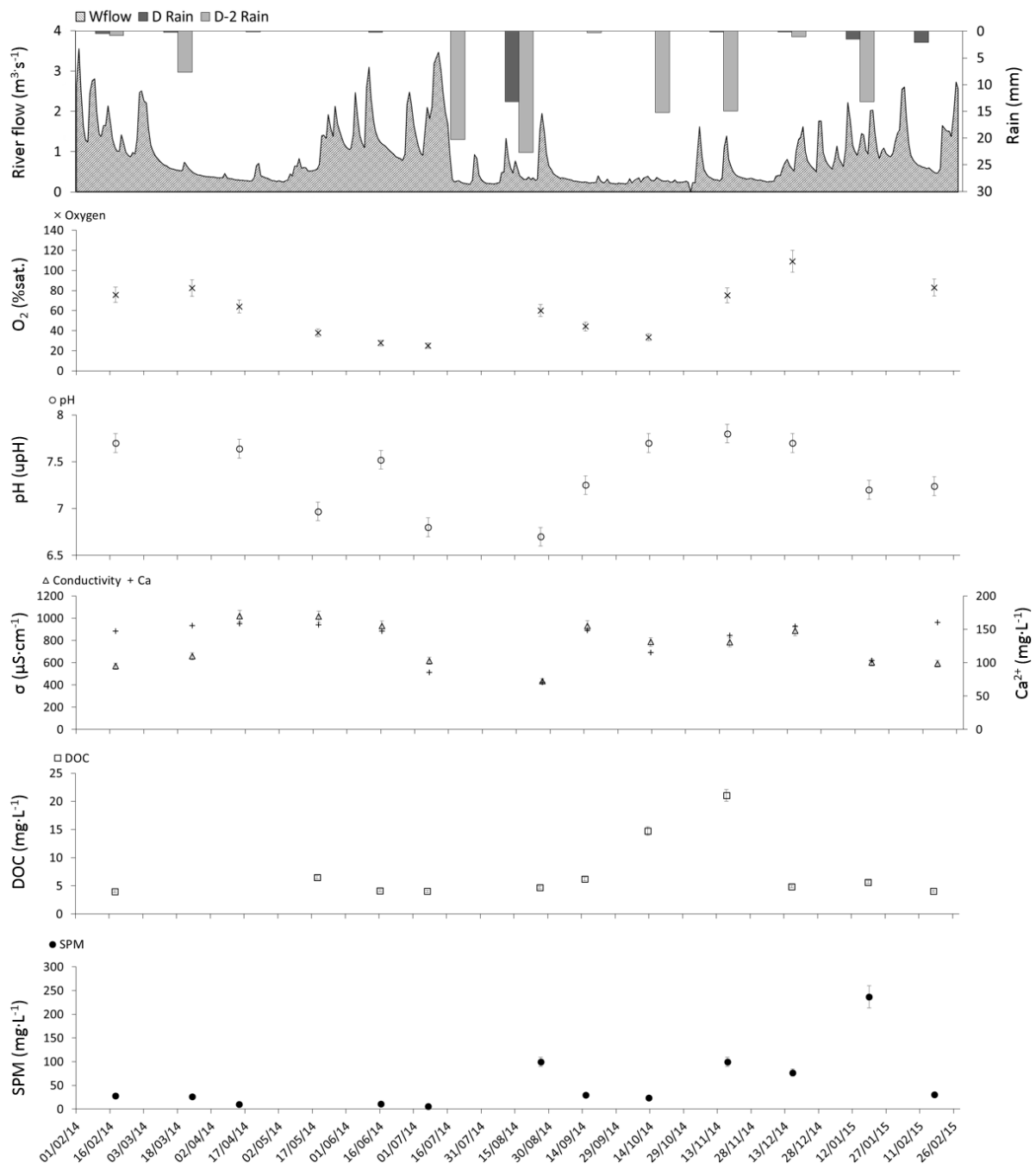


Figure 3

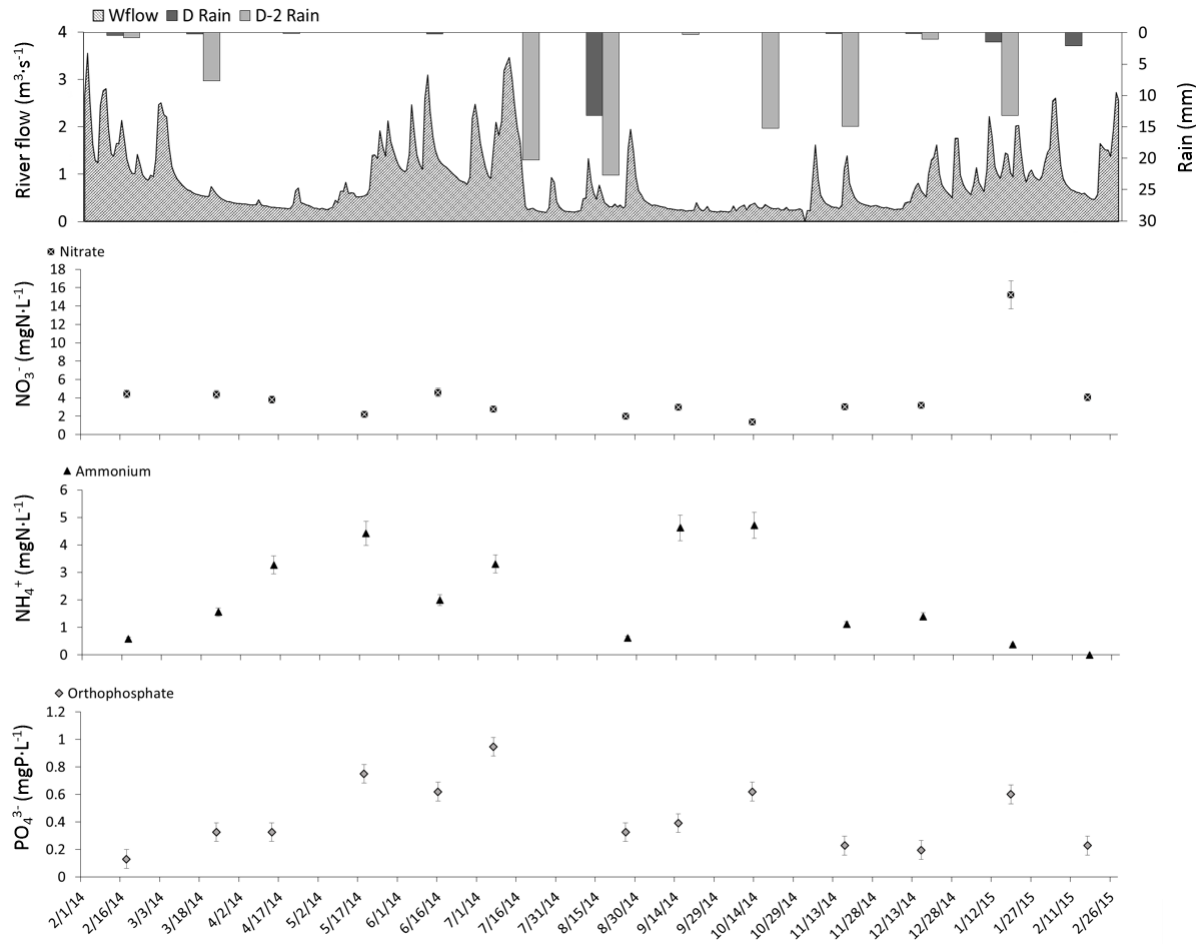


Figure 4

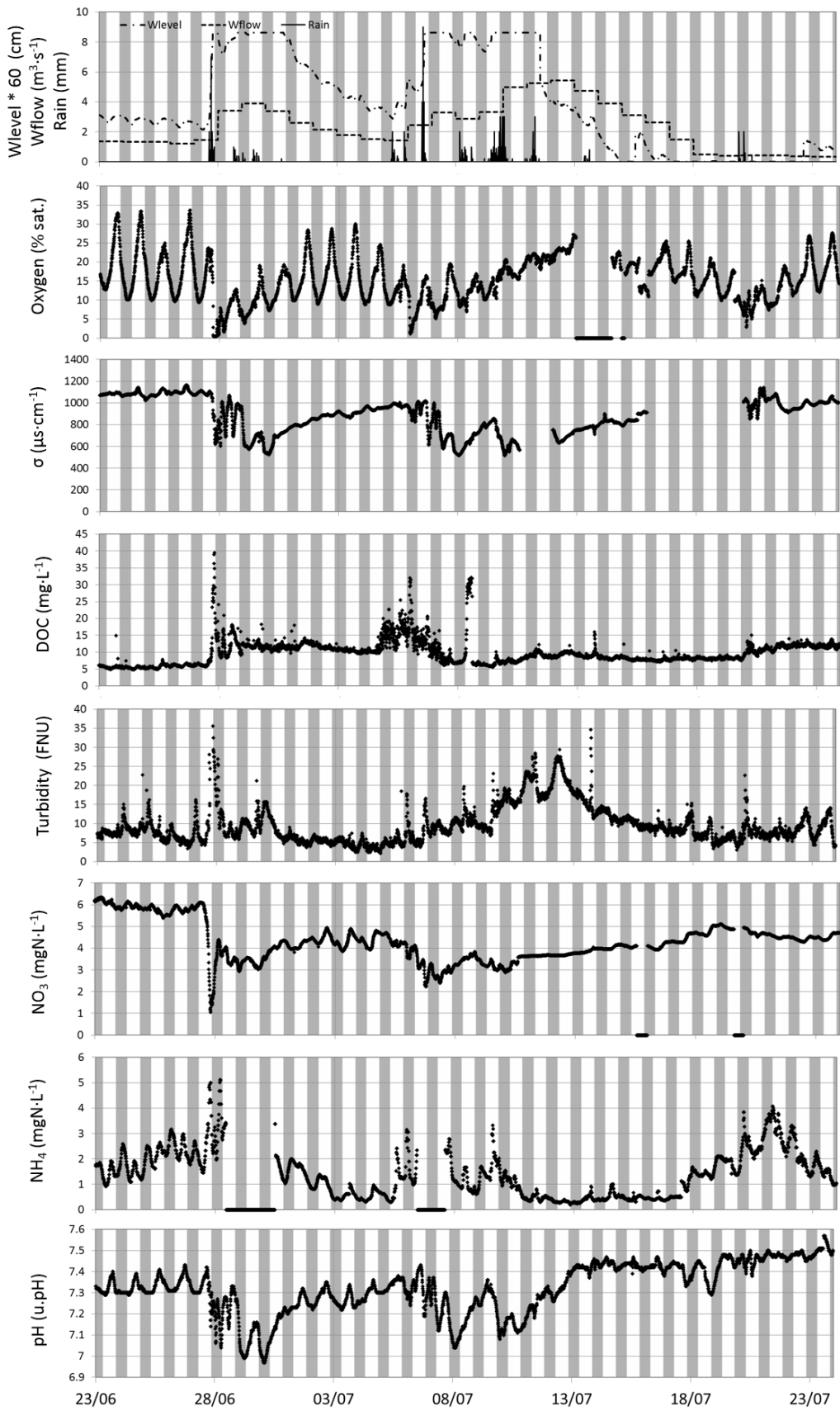


Figure 5

