HAL
open science

Photodégradation de micropolluants organiques sous rayonnement solaire en zone de rejet végétalisée de type bassin. Rapport final

B. Mathon, Aurélie Vandycke, Marina Coquery, Philippe Bados, A. Daval, C. Crétollier, M. Masson, M. Arhror, Cecile Miege, J.M. Choubert

To cite this version:

B. Mathon, Aurélie Vandycke, Marina Coquery, Philippe Bados, A. Daval, et al.. Photodégradation de micropolluants organiques sous rayonnement solaire en zone de rejet végétalisée de type bassin. Rapport final. [Rapport de recherche] irstea. 2017, pp.63. hal-02606309

HAL Id: hal-02606309

https://hal.inrae.fr/hal-02606309v1

Submitted on 16 May 2020

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

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

Programme 2016/2018 – Thème 225 - Action n° 51

Photodégradation de micropolluants organiques sous rayonnement solaire en zone de rejet végétalisée de type bassin

Rapport final

Baptiste MATHON, Alexis VANDYCKE, Marina COQUERY, Philippe BADOS, Amandine DAVAL, Clément CRETOLLIER, Matthieu MASSON, Myriam ARHROR, Cécile MIEGE et Jean-Marc CHOUBERT

Irstea Centre de Lyon-Villeurbanne

Avril 2017

Contexte de programmation et de réalisation

Ce travail a été réalisé dans le cadre des actions Irstea-ONEMA n°46 (2013-2015) et n°51 (2016-2018) (coordination C. Boutin (Irstea)) intitulées « les Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) », domaine « L'eau en espace urbanisé » *(www.zrv.irstea.fr)*. Il fait partie de la sous-action qui porte sur la ZRV de Marguerittes (30) de type « bassin » associant différentes profondeurs, ainsi que des zones d'eau libre ou végétalisées.

La sous-action Marguerittes de l'action ZRV implique Irstea Lyon-Villeurbanne (Stéphanie Prost-Boucle, Sandrine Papias, Catherine Boutin, Clément Crétollier, Vincent Bourgeois, Adeline François, Olivier Geffard, Lysiane Dherret, Philippe Bados, Amandine Daval, Josselin Panay, Jérémy Aubert, Matthieu Masson, Baptiste Mathon, Jean-Marc Choubert, Cécile Miège, Marina Coquery), Irstea Bordeaux (Vincent Bertrin), Irstea Rennes (Anne-Marie Pourcher, Anne-Laure Vivant) et Nîmes métropole (Sabine Martin, Carine Higuinen).

- ## AUTEURS

Baptiste MATHON, Doctorant, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne, baptiste.mathon@irstea.fr
Alexis VANDYCKE, Stagiaire, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne
Marina COQUERY, Directrice de recherche, Irstea de Lyon-Villeurbanne, marina.coquery@irstea.fr
Philippe BADOS, Ingénieur d'étude, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne, philippe.bados@irstea.fr
Amandine DAVAL, Assistant ingénieur, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne, amandine.daval@irstea.fr
Clément CRETOLLIER, Assistant ingénieur, Irstea, Lyon-Villeurbanne, clement.cretollier@irstea.fr
Matthieu MASSON, Ingénieur de recherche, Irstea, Lyon-Villeurbanne, matthieu.masson@irstea.fr
Myriam ARHROR, Assistant ingénieur, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne, myriam.arrhor@irstea.fr
Cécile MIEGE, Ingénieur de recherche, Irstea, centre de Lyon-Villeurbanne, cecile.miege@irstea.fr
Jean-Marc CHOUBERT, Ingénieur-Chercheur, Irstea, Lyon-V., jean-marc.choubert@irstea.fr

- ## CORRESPONDANTS

Esterelle VILLEMAGNE, Chargée de mission innovation (AFB), esterelle.villemagne@afbiodiversite.fr

Catherine BOUTIN, Irstea Centre de Lyon-Villeurbanne, catherine.boutin@irstea.fr

Référence du document : Mathon B., Vandycke A., Coquery M., Bados P., Daval A., Crétollier C., Masson M., Arhror M., Miège C., Choubert J.M. (2017). Photodégradation de micropolluants organiques sous rayonnement solaire en zone de rejet végétalisée de type bassin. Rapport final. Irstea-ONEMA, 63 p.

Droits d'usage : Accès libre
Niveau géographique : National
Couverture géographique : International
Niveau de lecture : Professionnels, experts, chercheurs
Nature de la source : Document final

RESUME

Les stations de traitement des eaux usées éliminent une grande partie des micropolluants organiques par volatilisation, sorption et/ou biodégradation. Néanmoins, les effluents traités contiennent encore de nombreuses molécules pharmaceutiques et phytosanitaires à des concentrations faibles, mais atteignant parfois quelques microgrammes par litre et ayant un impact sur l'environnement. Plusieurs de ces molécules sont photoactives en raison de leurs structures chimiques capables de se modifier sous l'action des rayons ultraviolets (photolyse directe). D'autres molécules sont attaquées par des intermédiaires chimiques très réactifs produits à partir de la matière organique, ou des nitrates, en présence de rayons ultraviolets (photolyse indirecte).

Ce rapport porte sur les processus de photodégradation de micropolluants organiques en présence de lumière naturelle en zone de rejet végétalisée de type bassin. Les différents mécanismes de photodégradation sont tout d'abord succinctement rappelés (éléments détaillés dans le rapport 2015 de synthèse bibliographique). Puis, nous détaillons la méthodologie de mesure des vitesses de photodégradation directe et indirecte, mise au point dans le cadre de ce travail, et appliquée en mars et juillet 2015. Nous avons étudié 44 micropolluants organiques (32 pharmaceutiques, 7 pesticides et 5 métabolites). Les résultats sont présentés avec, d'une part, les conditions expérimentales (l'intensité lumineuse incidente et celle transmise dans l'eau, la hauteur d'eau efficace), et d'autre part, la contribution des voies directe et indirecte de la photodégradation à l'élimination des micropolluants, et enfin la modélisation.

MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)

Photodégradation, micropolluants organiques, produits de dégradation, traitement des eaux usées, zone de rejet végétalisée de type bassin

- ## TITLE

Photodegradation of organic micropollutants under solar irradiation

- ## ABSTRACT

Wastewater treatment plants usually remove a significant amount of micropollutants by volatilization, sorption and/or biodegradation. Nevertheless, secondary effluents still contain various pharmaceutical compounds and pesticides at very low concentrations up to few micrograms per liter. Most of these compounds are photoactive, either due to their chemical structure able to absorb UV irradiation, or due to a reaction with intermediates (metabolites) formed after reactions with organic matter and nitrates, under UV irradiation.

This technical report deals with the transformation of organic micropollutants under sun light exposure in planted discharge area. We first remember the main mechanisms that drive photodegradation in surface water. Then, we present an innovative on-site experimental protocol to investigate the contribution of photodegradation process occurring in the water column of discharged planted areas. We studied 44 organic micropollutants (32 pharmaceuticals, 7 pesticides and 5 byproducts). Finally, we present the results drawn from 2 applications of the protocol in March and July 2015: the applied and transmitted light intensities, the efficient water depth, the contribution of each direct and indirect photolysis pathways, modelling.

- ## KEY WORDS (THEMATIC AND GEOGRAPHICAL AREA)

Photodegradation, organic micropollutants, by-products, wastewater treatment, planted discharged area with water column

SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

1. Contexte

Les stations de traitement des eaux usées (STEU) domestiques n'ont pas été conçues pour traiter les micropolluants, et, celles-ci sont considérées comme le vecteur principal de micropolluants vers les milieux aquatiques. Aussi, la réglementation vise, depuis 2000, à la réduction des émissions en application des objectifs fixés par la directive cadre sur l'eau (DCE). Au niveau européen, une liste de substances dites « prioritaires » (dont les rejets sont à réduire) ou « prioritaires dangereuses » (dont les rejets sont à supprimer) a été publiée en 2001, puis mise à jour en 2008 et 2013 (CE, 2013). En outre, une liste de vigilance, comprenant notamment 8 pesticides et 6 composés pharmaceutiques, a été définie en 2015 (CE, 2015). Aussi, afin d'évaluer l'état des masses d'eau de la DCE, des normes de qualité environnementale (NQE) ont été instaurées, et les concentrations de micropolluants mesurées dans les milieux ne doivent pas excéder les NQE. En complément, une circulaire de 2010 (mise à jour en août 2016) impose un suivi des émissions d'une centaine de micropolluants pour les STEU françaises de plus de 10 000 équivalents habitants.

Les résultats des projets de recherche AMPERES (2006-2009) (Cf. revue Techniques Sciences Méthodes, 2011, vol. 1-2) avaient permis d'acquérir des connaissances nouvelles sur l'efficacité d'élimination d'une centaine de micropolluants par différentes filières de traitement des eaux usées. Les résultats du projet ARMISTIQ (2010-2013) (Cf. Techniques Sciences Méthodes, 2015, vol. 3) ont fourni des pistes d'optimisation des installations existantes et des connaissances nouvelles sur l'élimination des micropolluants par des procédés de traitement complémentaire. En outre, des techniques analytiques et d'échantillonnage robustes et compatibles avec les très faibles niveaux de concentrations des substances dans les eaux et les boues ont été développées. Ces travaux anticipent les évolutions éventuelles de la réglementation, comme par exemple, l'intégration de nouvelles substances dans la liste des substances prioritaires et la réduction des rejets de micropolluants.

Dans la suite de ces travaux, le programme « zones de rejet végétalisées (ZRV) » (2013-2018), cofinancé, par l'ONEMA comprend un volet sur le comportement des micropolluants. On compte en France plus de 500 ZRV, en grande majorité construites sur un sol en place, et une végétation y est présente. L'eau pouvant ruisseler en surface, il existe bien 3 compartiments distincts eau-sol-plante. L'objectif global des ZRV vise à une atténuation de pressions (quantitatives et qualitatives) des rejets de STEU sur les milieux aquatiques récepteurs de surface, en particulier en période d'étiage. Une classification selon la nature des matériaux et leur géométrie définit 4 types de ZRV : « prairie », « bassin », « fossés », ou de conception « autre » s'apparentant aux procédés de traitement extensifs. Les règles de conception et de dimensionnement ne sont pas encore / actuellement établies.

Le programme ZRV implique trois projets scientifiques ROSEEV, BIOTRYTIS et Marguerittes portant sur la réduction des volumes d'effluents rejetés et sur la réduction des flux de polluants (paramètres majeurs, certains micropolluants, et germes témoins de contamination fécale). Les retombées attendues consistent en des éléments de dimensionnement et d'exploitation pour chaque type de ZRV selon les objectifs attendus. Ce programme est coordonné par Irstea auquel est associé deux laboratoires de l'université de Bordeaux, les agences de l'eau Rhône Méditerranée Corse et Adour-Garonne, les Métropoles de Bordeaux et Nîmes. L'illustration ci-dessous présente les objectifs des 3 projets inclus dans le programme ZRV.

Projet	**Projet ROSEEV** Rôle du sol en ZRV 	**Projet BIOTRYTIS** ZRV de types prairie, fossé et autre 	**Projet Marguerittes** ZRV type bassin
Objectifs	▪ Déterminer les capacités d'infiltration et les performances d'élimination des paramètres majeurs et de métaux pour 3 sols choisis ▪ Etudier l'influence des modifications texturales et structurantes ▪ Etudier l'influence des écoulements préférentiels, et du mode d'alimentation	▪ Déterminer les performances d'élimination des paramètres majeurs et micropolluants pour 3 types de ZRV (fossé, prairie, autre) ▪ Identifier et hiérarchiser les mécanismes influençant le comportement des polluants ▪ Déterminer l'influence du type d'eau appliquée (nitrifiée ou non) sur les performances	▪ Déterminer les performances d'élimination des paramètres majeurs, de micropolluants et d'indicateurs de contamination fécale pour la ZRV bassin ▪ Evaluer le rôle du compartiment « végétal » entretien inclus, et évaluer le rôle de la photodégradation ▪ Etudier l'impact du temps de séjour sur le fonctionnement
Sites étudiés	3 lysimètres échelle pilote ▪ Mionnay (69), <1 m^3/j	6 ZRV échelle semi-industrielle ▪ Bègles (33), 480 m^3/j	1 ZRV grandeur réelle ▪ Marguerittes (30), 1500 m^3/j
Responsables scientifiques	Nicolas FORQUET	Jean-Marc CHOUBERT	Catherine BOUTIN Stéphanie PROST-BOUCLE

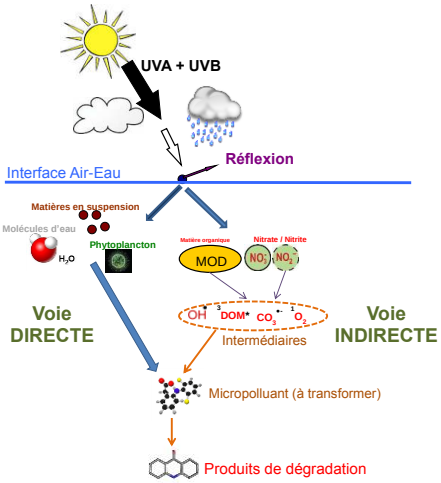
Pour plus de détails : *zrv.irstea.fr*.

Une des actions du projet Marguerittes consiste à évaluer le rôle de la lumière solaire sur le devenir des micropolluants organiques au sein d'une colonne d'eau usée traitée (ZRV bassin). C'est l'objet du présent rapport.

2. Rayonnement solaire et oxydation des molécules organiques

Les photons émis par le soleil constituent un rayonnement continu composé d'ultraviolets (UV), d'infrarouges (IR), et d'un rayonnement visible (400-800 nm). Au passage dans l'atmosphère, des photons sont absorbés de certaines bandes de l'UV (UVC par exemple) ou de l'IR. Ainsi, à la surface de la Terre, le rayonnement solaire est composé à 5% d'UV, à 40 % de lumière visible et à 55% d'IR (Gies et al., 2004). Certaines fonctions chimiques (groupes chromophores) ou certaines espèces photosensibilisatrices (ie passant à l'état excité électroniquement sous l'action d'un photon comme la matière organique, les ions carbonates, les nitrates/nitrites) ont la capacité d'absorber des rayons UV-B (280 à 315 nm, 5 % du rayonnement UV), et donc à se transformer. On distingue deux types d'actions des UV. Chacune donne lieu à des réactions chimiques de transformation des molécules organiques, et donc à la génération de produits de dégradation.

- La **voie directe** : action sur des fonctions chimiques de molécules organiques capables de se transformer sous l'effet de photons [ex. fonctions carbonyle (-C=O), thiocarbonyle (-C=S), nitro (-NO_2)] ;
- La **voie indirecte** : action sur des espèces photosensibilisatrices (matière organique, carbonates, nitrates/nitrites). Cette voie crée un ou plusieurs intermédiaires chimiques très réactifs [ex radicaux hydroxyle ($OH^{\bullet}$) ou carbonate ($CO_3^{\bullet -}$), oxygène singulet ($^1O^2$) et état triplet excité de la matière organique ($^3MOD^*$)] réagissant avec certaines molécules organiques.



3. Objectifs du travail présenté

Le principal objectif de ce travail a été d'acquérir des connaissances sur la photodégradation de micropolluants organiques, et la formation de sous-produits éventuels, dans une colonne d'eau usée traitée soumise à un rayonnement solaire. Ces travaux ont permis de déterminer la hauteur d'eau maximale permettant de rendre le processus de photodégradation efficace, et de mieux comprendre le devenir de micropolluants organiques dans le contexte d'une ZRV de type bassin.

4. Méthodologies développées

Photoréacteurs

Nous avons développé une stratégie expérimentale permettant d'étudier la contribution de chacune des voies directe et indirecte de la photodégradation, au plus près du procédé d'un bassin de ZRV. Cette stratégie consiste en un suivi cinétique impliquant des photoréacteurs (quartz) immergés à différentes profondeurs. Une première série de photoréacteurs a été remplie d'eau déminéralisée dopée en micropolluants pour étudier la voie directe seule ; une autre série a été remplie d'eau de la ZRV et dopée pour étudier la photodégradation directe et indirecte. Après différents temps d'exposition, les photoréacteurs ont été retirés, vidés dans des flacons destinés au laboratoire de Chimie (LAMA), et analysés.

La démarche a été mise en œuvre sur le premier bassin de la ZRV de Marguerittes en raison de sa profondeur (1 m environ). Deux séries d'expérimentation ont été mises en œuvre en hiver (mars 2015) et en été (juillet 2015) pour évaluer l'impact de la saison.

Paramètres étudiés et analyses chimiques

Au final, 44 micropolluants organiques ont été choisis : 32 pharmaceutiques (9 antibiotiques, 1 anti-cancéreux, 3 anti-dépresseurs, 1 anti-diabétique, 7 anti-inflammatoires, 5 bêtabloquants, 1 bronchodilatateur, 1 diurétique, 4 hypolipémiants), 7 pesticides et 5 métabolites.

Il s'agit de molécules organiques les plus susceptibles d'être présentes en sortie de traitement secondaire de stations de traitement des eaux usées, c'est à dire des substances faiblement biodégradables ou adsorbables ou alors toujours présentes car leurs concentrations initiales en entrée de station sont importantes. Les micropolluants ont également été choisis en raison de leur impact écotoxicologique potentiel dans les milieux aquatiques (toxicité ou aptitude à se bioaccumuler). Ce sont notamment des composés pharmaceutiques, des pesticides et certains des produits de dégradation de ces composés. Enfin, nous avons également pris en compte la capacité du laboratoire à analyser ces micropolluants, avec une méthode analytique et des limites de quantification (LQ) suffisamment basses par rapport aux concentrations connues dans les effluents secondaires.

Les analyses ont été menées sur la phase dissoute compte-tenu du très faible niveau de concentrations en matières en suspension. Les performances des méthodes d'analyses ont été établies en termes de limite de quantification (quelques nanogrammes par litre), de rendement d'extraction, de répétabilité, de reproductibilité et de précautions vis-à-vis des effets matrice (ex. : étalons internes, échantillons témoins par dopages en concentrations connues).

Mesure de l'intensité lumineuse

Nous avons déterminé l'intensité lumineuse sur le site d'étude à l'aide de deux appareils :

Le pyranomètre fournit l'intensité globale du rayonnement (UV, visible, IR) à la surface de l'eau, toutes les cinq minutes. Celui-ci permet d'accéder aux conditions d'ensoleillement appliquées tout au long de l'expérience. Il n'est pas immergeable.

Le spectroradiomètre fournit l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes, ce qui fournit ensuite les intensités de chaque gamme UV-A, UV-B et visible. Il est immergeable. La mesure est réalisée manuellement à différents instants de la journée, à la surface et à différentes profondeurs.

Traitement des données liées à l'intensité lumineuse

Nous avons calculé la hauteur d'eau à laquelle 10% du rayonnement UV est encore présent (ie autrement dit la profondeur absorbant 90% du rayonnement lumineux). Aussi, nous avons déterminé les constantes cinétiques de photodégradation directe et indirecte, et les temps de demi-vie associés

(durée nécessaire pour réduire la concentration de moitié). Ces calculs n'ont pas été réalisés lorsque les concentrations mesurées en micropolluants étaient inférieures ou proches (< 5 LQ) des limites de quantification (LQ) car l'incertitude de mesure est trop importante pour donner une valeur robuste. Nous avons considéré une durée de luminosité journalière de 11 h en été, et de 9 h en hiver.

5. Principaux résultats

La photodégradation de 44 micropolluants organiques a été étudiée dans le contexte d'un bassin d'effluent traité de STEU, en hiver et en été, et à des profondeurs d'eau différentes.

Photodégradabilité des micropolluants organiques

Nous avons déterminé les temps de demi-vies de photodégradation directe + indirecte, ce qui a conduit à classer les micropolluants en 3 groupes - rapide, intermédiaire et lent - selon leur photodégradabilité dans des conditions environnementales.

Groupes		Temps de demi-vie	Micropolluants organiques
1	Rapidement photodégradable	< 9 h en hiver, et < 11 h en été (ie < 1 journée d'ensoleillement)	Kétoprofène, acide fénofibrique, métronidazole, diclofénac *En été : Propranolol*
2	Moyennement photodégradable	9 - 63 h en hiver, et 11- 77 h pour l'été (ie 1 à 7 jours d'ensoleillement)	Sulfaméthoxazole, acébutolol, isoproturon, théophylline *En été : Erythromycine, clindamycine, sotalol, métoprolol, aténolol, clarithromycine* *En hiver : Propranolol, triméthoprime, carbamazépine*
3	Lentement photodégradable	> 63 h pour l'hiver, et 77 h pour l'été (ie > 7 jours d'ensoleillement)	Diuron, cyclophosphamide, diazépam, simazine, atrazine, diméthoate *En été : Triméthoprime, carbamazépine* *En hiver : Erythromycine, clindamycine, sotalol, métoprolol, aténolol, clarithromycine*

Le diclofénac, l'acide fénofibrique, le kétoprofène et le métronidazole s'éliminent facilement par photodégradation sous irradiation solaire (classification en « rapide »), et un temps séjour de quelques jours suffit à les éliminer. A contrario, la carbamazépine, la clindamycine, le sotalol, la triméthoprime, le cyclophosphamide, le diméthoate, le diuron ou la simazine s'éliminent peu par photodégradation sous irradiation solaire (classification en intermédiaire, voire lent). Pour ces micropolluants, il faudrait appliquer un temps de séjour élevé, voire favoriser la voie indirecte.

Pour chaque micropolluant, nous avons également déterminé la voie de photodégradation majeure - directe vs. indirecte - comme le présente le tableau ci-dessous.

Le temps de séjour des effluents traités dans une ZRV doit être suffisant (entre 7 et 10 jours) pour éliminer des micropolluants organiques réfractaires présents dans les effluents secondaires. Rappelons qu'il faut s'assurer que la surface air/eau ne soit pas colonisée par un couvert végétal (ex : lentilles d'eau).

Les micropolluants cibles dont nous recommandons le suivi de la concentration en entrée et sortie de ZRV pour évaluer l'efficacité globale de traitement des micropolluants organiques par les ZRV, et dont l'analyse est robuste, sont précisés dans ce document. Pour s'assurer de la contribution de la photodégradation à l'élimination par la ZRV, nous suggérons de suivre le diclofénac et le kétoprofène (groupe rapide). Et aussi, pour s'assurer de l'élimination par photodégradation des micropolluants organiques les plus réfractaires, nous suggérons de suivre diazépam, simazine et diuron (groupe lent).

Légende : Photodégradation rapide (++), $t_{1/2}$< 1 j ; intermédiaire (+), 1 j <$t_{1/2}$< 7 j) et lente (-) $t_{1/2}$> 7 j. : pas d'information

	HIVER			ETE		
Micropolluant	Groupe	Voie directe	Voie indirecte	Groupe	Voie directe	Voie indirecte
Azithromycine*	+					●
Clarithromycine*	-	●		+	●	●
Clindamycine	-	●		+		●
Erythromycine*	-	●	●	+	●	
Métronidazole	++	●		++	●	
Norfloxacine	++		●			
Ofloxacine	+			+	●	●
Sulfaméthoxazole	+		●	+	●	
Triméthoprime	+	●	●	-	●	
Cyclophosphamide	-	●		-	●	
Carbamazépine	+	●	●	-	●	
Diazépam	-		●	-	●	
Oxazépam				++		
Metformine	-				●	
Alprazolam				-		
Amitriptyline				-		
Diclofénac*	++	●		++	●	
Kétoprofène	++	●		++	●	
Naproxène	++				●	
Paracétamol	+					●
Théophylline	+		●	+	●	●
Acébutolol	+	●	●	+		●
Aténolol	-		●	+	●	
Métoprolol	-	●		+		●
Propranolol	+		●	++		●
Sotalol	-		●	+		●
Salbutamol	+					●
Bezafibrate	+					●
Fénofibrate	++	●				
3,4-Dichloroaniline				+		
Acétylsulfaméthoxazole		●		-		
Acide fénofibrique	++	●		++	●	
Carbamazépine-EP		●		-		
Déisopropylatrazine	-		●	-		
Désethylatrazine	-		●	-		
Atrazine**	-	●		-	●	
Diméthoate	-	●	●	-	●	
Diuron**	-		●	-	●	
Imidaclopride*	+				●	
Isoproturon**	+		●	+	●	●
Pirimicarbe	++				●	
Simazine**	-	●		-	●	

** liste de vigilance des micropolluants émergents (directive 2015/495/UE)*
*** liste des substances prioritaires (directive 2013/39/UE)*
Pas de résultats pour la voie directe+indirecte (problème analytique) pour : furosémide, gemfibrozil

Hauteur d'eau

Les rayons UV sont majoritairement atténués dans les 20 premiers centimètres d'eau. Par ailleurs, à 30 et à 50 cm de profondeur, la photodégradation des micropolluants reste possible mais elle est fortement atténuée par rapport à celle mesurée à 10 cm. En d'autres termes, pour un mètre de profondeur de bassin, au moins 2/3 de la lame d'eau n'est donc pas disponible aux UV et se trouve inerte à la photodégradation.

Influence de la saison

Nous avons démontré que la voie directe est plus efficace en été. En revanche, pour la photodégradation globale (directe + indirecte), il n'y a pas de différence significative entre l'été et l'hiver, car la diminution de la voie directe en hiver est compensée par l'augmentation de la voie indirecte. Ceci s'explique par une concentration en nitrates un peu plus élevée en hiver dans l'eau de la ZRV étudiée, ce qui favoriserait la génération de radicaux hydroxyles, et augmenterait donc la part de voie indirecte. Les cinétiques de photodégradation des micropolluants peuvent donc être similaires tout au long de l'année à conditions que la concentration en nitrates ne soit pas nulles aux périodes de l'année où l'intensité et la durée d'ensoleillement sont plus faibles.

Produits de dégradation

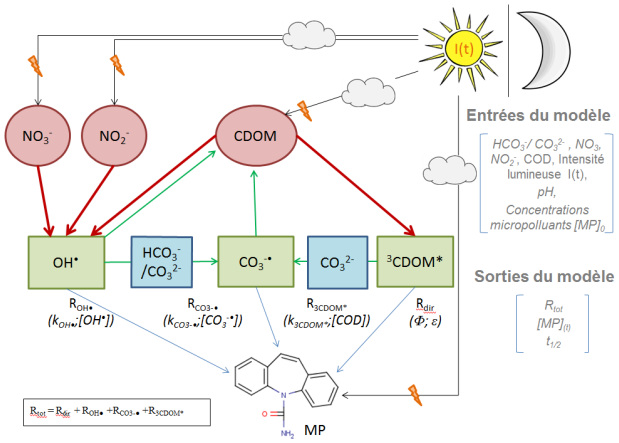
L'étude a permis de suivre 5 produits de dégradation. L'atrazine se photodégrade partiellement en déséthylatrazine (DEA) et désysopropylatrazine (DIA) par photodégradation directe + indirecte. Le maximum de concentration est atteint au 10e jour d'exposition, pour ensuite diminuer. Le sulfaméthoxazole et la carbamazépine (moyennement photodégradables) génèrent des produits de dégradation (acétylsulfaméthoxazole et carbamazépine-EP) à de faibles concentrations, et ils sont plus lentement photodégradables (i.e. persistants) que les molécules mères. Le diuron (lentement photodégradable) génère le produit de dégradation 3,4-dichloronailine (DCA). Il disparait ensuite (moyennement photodégradable) car il est plus facilement photodégradable que la molécule mère.

Modélisation

Le modèle PHOTODEG-MIP a été élaboré par A. VANDYCKE, B. MATHON et JM CHOUBERT pour prédire le comportement des micropolluants dans une colonne d'eau soumise à une irradiation solaire. Ce modèle inclut des équations décrivant les voies directe et indirecte pour différents ensoleillements. Il calcule la formation des radicaux hydroxyles, carbonates et état triplet excité de la matière organique ; puis, il calcule les vitesses de photodégradation directe et indirecte. La dégradation par l'oxygène singulet ($^{1}O_2$) a été négligée car la concentration en carbone organique est faible. La biodégradation et volatilisation ont été négligées compte-tenu des propriétés physico-chimiques des micropolluants étudiés (réfractaires au traitement secondaire).

L'utilisateur fournit les conditions de fonctionnement et les paramètres réactionnels comme :

- L'intensité lumineuse, dont le cycle jour/nuit, ainsi que les différentes variations climatiques ;
- Les concentrations en paramètres majeurs (NO_3^-, NO_2^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, COD)
- Le rendement quantique (Φ) et le coefficient d'extinction molaire (ε) pour la photodégradation directe ;
- Les constantes cinétiques de réaction du second ordre avec les espèces $OH^•$, $CO_3^{-•}$ et $^3CDOM^*$ (photodégradation indirecte).



Pour les paramètres réactionnels, nous avons recensé des constantes de la littérature, et avons compléter les données manquantes par un calage du modèle.

Nous avons montré que la simulation de la photodégradation directe simule précisément les données expérimentales, sous réserve de connaître le rendement quantique de chaque micropolluant. Cependant, le rendement quantique des molécules n'est pas toujours disponible dans la littérature sur la gamme de longueur d'onde 290-400 nm.

La simulation de la photodégradation indirecte a été réalisée à partir d'équations développées initialement dans le contexte d'eaux de surface, moins chargées en pollution organique que les eaux usées traitées. Les premières simulations n'étaient donc pas concluantes car le modèle surestimait la photodégradation indirecte. Nous avons donc introduit un facteur correctif pour prendre en compte la plus grande quantité d'espèces chimiques responsables du piégeage des radicaux hydroxyles dans les eaux usées traitées. Ce modèle a permis d'assigner un pourcentage de dégradation pour 23 micropolluants par photodégradation directe et par photodégradation indirecte. Il nécessite d'être appliqué sur d'autres jeux de données avant de pouvoir être utilisé pour optimiser l'élimination des micropolluants par photodégradation.

6. Perspectives

Les perspectives de ce travail consistent à établir un lien entre les performances de photodégradation observées et les conditions de fonctionnement d'une ZRV, et, à prendre en compte plus précisément l'influence de la composition chimique de l'eau (i.e. matière organique, nitrates). Une autre perspective consiste en l'identification plus systématique les produits de dégradation qui sont éco-toxiques et générés par ces processus. Enfin, la poursuite du travail passe par l'amélioration de la modélisation avec, par exemple, la prise en compte des propriétés physico-chimiques des micropolluants, et le développement d'un modèle du procédé. A terme, un modèle plus global permettrait d'intégrer toutes ces connaissances.

Dans le cadre de l'action Irstea/ONEMA-AFB ZRV (2013-2018), d'autres processus seront étudiés, notamment pour mieux comprendre le rôle du sol (adsorption, biodégradation) et le rôle des plantes dans l'élimination des micropolluants.

- **SOMMAIRE**

1. Introduction et contexte de l'étude 13

2. Rappel sur les mécanismes de photodégradation 14

3. Objectifs et périmètre de l'étude 16

4. Démarche expérimentale 19

4.1. Photoréacteurs immergés 19
4.2. Site de prélèvement, échantillonnage et acheminement 20
4.3. Analyses chimiques 22
4.4. Mesure de l'intensité lumineuse 22
4.5. Calculs 23

5. Suivi de l'intensité lumineuse 25

5.1. Variations du rayonnement solaire incident 25
5.2. Influence du couvert végétal et des matières en suspension 27
5.3. Influence de la profondeur d'immersion 29

6. Suivi des photoréacteurs 31

6.1. Comparaison des temps de demi-vie ($t_{1/2}$) mesurés en été et en hiver 31
6.2. Influence de la profondeur sur les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) 33
6.3. Produits de dégradation 34

7. Modélisation 37

7.1. Elaboration du modèle numérique 37
7.2. Calage 38
7.3. Application du modèle 40

8. Conclusions et perspectives 42

9. Bibliographie 43

10. Sigles & Abréviations 49

11. Table des illustrations 50

12. Annexes 52

13. Remerciements 61

1. Introduction et contexte de l'étude

Au cours des 20 dernières années, de nombreuses études se sont intéressées à la présence des micropolluants dans les systèmes aquatiques. Les composés pharmaceutiques et les pesticides ont été quantifiés dans les eaux de surface (Zuccato et al., 2000; Kolpin et al., 2002), les eaux souterraines (Ternes, 2001; Heberer, 2002) et les eaux potables (Jones et al., 2005; Togola et Budzinski, 2008).

La législation européenne actuelle, notamment la directive cadre sur l'eau, ou DCE 2000/60/EC (CE, 2000), n'impose pas de limite de rejet sur les concentrations en micropolluants dans les effluents des stations de traitement des eaux usées (STEU). Cependant la DCE et la réglementation française indiquent que les rejets des substances doivent être réduits voire stoppés selon le classement des substances prioritaires/prioritaires dangereuses. Ainsi, une liste de substances prioritaires/prioritaires dangereuses, composée de substances présentant des risques avérés pour l'environnement et/ou la santé humaine a été publiée en 2001, puis révisée avec les directives 2008/105/CE et 2013/39/EC (CE, 2008, 2013). De plus, une liste de vigilance comprenant notamment 8 pesticides (oxadiazon, imidaclopride, thiaclopride, thiaméthoxam, clothianidine, acétamipride, méthiocarbe et triallate) et 6 composés pharmaceutiques (2,6-ditert-butyl-4-méthylphénol, diclofénac, 2-éthylhexyl 4-méthoxycinnamate, érythromycine, clarithromycine et azithromycine) a été récemment définie (CE, 2015). Afin d'évaluer l'état des masses d'eau de la DCE, des normes de qualité environnementale (NQE) ont été instaurées. Pour atteindre le « bon état » chimique, les concentrations de micropolluants mesurées dans les milieux ne doivent pas excéder les NQE.

Les rejets de STEU contiennent de nombreux micropolluants et constituent, pour certains d'entre eux, une des principales sources vers le milieu aquatique (Bendz et al., 2005; Carballa et al., 2004; Carballa et al., 2005; Lishman et al., 2006; Vieno et al., 2006; Palmer et al., 2008; Spongberg et Witter, 2008). Néanmoins, il a été démontré que les STEU éliminent partiellement les micropolluants présents dans les rejets domestiques et industriels, mais certains micropolluants restent à des concentrations proches du $\mu g.L^{-1}$ en sortie de STEU (Martin Ruel et al., 2010). Ces fortes concentrations peuvent s'expliquer par la mauvaise capacité de ces micropolluants à se biodégrader dans les traitements secondaires, leur faible sorption sur les boues et / ou leurs concentrations élevées en entrée de station.

Les composés pharmaceutiques et certains pesticides sont particulièrement concernés par ces observations, car beaucoup de ces substances sont peu biodégradables et fortement hydrophiles. A titre d'exemple, certaines de ces substances persistent dans les effluents secondaires à des concentrations de l'ordre de 0,1 $\mu g.L^{-1}$; c'est le cas de plusieurs pesticides (diuron, glyphosate) et de composés pharmaceutiques (sulfaméthoxazole, roxithromycine, carbamazépine, propranolol, aténolol, sotalol, paracétamol, kétoprofène, diclofénac) (Ternes et al., 2004; Miège et al., 2009 ; Gabet-Giraud et al., 2010; Martin Ruel et al., 2010; Falås et al., 2012). Certains micropolluants sont également présents dans les effluents secondaires à des concentrations pouvant aller jusqu'à 1 $\mu g.L^{-1}$, tels que l'ibuprofène, le sotalol, l'aténolol et la carbamazépine (Martin Ruel et al., 2010).

Certains procédés de traitement complémentaires ont été étudiés dans le cadre du projet ARMISTIQ[1] de façon à déterminer leur capacité à éliminer certains micropolluants. L'oxydation par l'ozone ou par le peroxyde d'hydrogène, et l'adsorption sur charbon actif s'avèrent efficaces avec des rendements supérieurs à 70% pour la majorité des pesticides et des pharmaceutiques (Besnault et al., 2014). Ces bons rendements d'élimination impliquent cependant des surcoûts de traitement estimés entre 0,05 à 0,4€/m^3 (Coquery et al., 2007) avec une consommation énergétique importante. Ces procédés nécessitent donc des coûts de fonctionnements relativement élevés (Wenzel et al., 2008; Høibye et al., 2008), et de nombreuses questions demeurent, telle que la formation possible de produits de dégradation toxiques lors de l'oxydation à l'ozone (Verlicchi et al., 2010). Ainsi, pour des raisons

[1] http://armistiq.irstea.fr/

économiques, ces procédés de traitement ne sont pas encore adaptables aux installations de toutes capacité (Besnault et al., 2014).

Concernant les procédés extensifs, de récentes études suggèrent que la lumière solaire pénétrant dans une colonne d'eau (ex. lagunes de finition) permettrait d'éliminer certains micropolluants (Zhang et al., 2014; Ávila et al., 2015). Ainsi, l'élimination de certains composés pharmaceutiques a été constatée en été pour une zone de rejet végétalisée (ZRV) de type bassin impliquant des bassins successifs avec une faible profondeur et de la végétation, fonctionnant avec un temps de séjour de 38 jours (Schuehmacher et al., 2013). En revanche, d'autres micropolluants sont peu éliminés (< 30%), comme le diuron et l'AMPA, car ces molécules sont très lentement photodégradables (i.e. temps de demi-vie de 300 à 600 h).

Cependant, les paramètres caractérisant la photodégradation des micropolluants organiques contenus dans les effluents traités de STEU sont très peu documentés. En effet, nous avons démontré dans nos travaux précédents que la presque totalité des expériences de photodégradation ont été déterminées dans des eaux naturelles ou dans des eaux synthétiques (Livrable Irstea-ONEMA, Mathon et al., 2015). Etant donné que les vitesses et temps de demi-vie de photodégradation sont fortement influencés par la composition de l'eau, les données existantes sont difficilement transposables au contexte des ZRV. **Il apparait essentiel de mesurer les vitesses de photodégradation dans ces matrices aqueuses soumise à un rayonnement solaire, afin de conclure sur l'efficacité du processus dans des conditions rencontrées dans l'environnement.**

Dans le présent rapport nous rappellerons, dans un premier temps, les mécanismes de photodégradation permettant de bien comprendre ce processus. Ensuite, nous identifierons les objectifs et le périmètre de cette étude. La partie suivante sera consacrée à la description de la démarche expérimentale employée pour répondre à nos objectifs. Puis, nous présenterons les résultats obtenus, dans un premier temps ceux concernant le suivi de l'intensité lumineuse réalisée sur le site de la ZRV. Dans un second temps, les résultats obtenus pour les expériences menées en photoréacteurs et en modélisation seront présentés. Nous terminerons enfin sur les conclusions et les différentes perspectives liées à cette étude.

2. Rappel sur les mécanismes de photodégradation

Plusieurs études ont démontré que les réactions photochimiques contribuent aux transformations de pesticides et de substances pharmaceutiques dans les compartiments d'eau libre exposés au rayonnement solaire (Burrows et al., 2002 ; Fatta-Kassinos et al., 2011). Les transformations se font par une réaction chimique appelée **photolyse, dans laquelle un composé chimique est décomposé par la lumière**. La vitesse de disparition par ces transformations s'exprime généralement à l'aide d'une cinétique d'ordre 1 (équation 1) pour laquelle un temps de demi-vie (i.e. durée nécessaire pour que la concentration soit réduite de moitié) est défini par l'équation 2.

$$-\frac{d[MP]}{dt} = k \times [MP] \qquad \text{(Eq. 1)}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \qquad \text{(Eq. 2)}$$

où : [MP] est la concentration pour un micropolluant, k est la constante cinétique de photolyse directe + indirecte, et $t_{1/2}$ est la demi-vie du micropolluant.

Dans un précédent rapport pour l'ONEMA et un article scientifique (Mathon et al., 2015 ; 2016), nous avons recensé les constantes cinétiques de phototransformation pour une sélection de 12 micropolluants à partir de la littérature. La Figure 1 propose une représentation schématique de l'action des rayons lumineux.

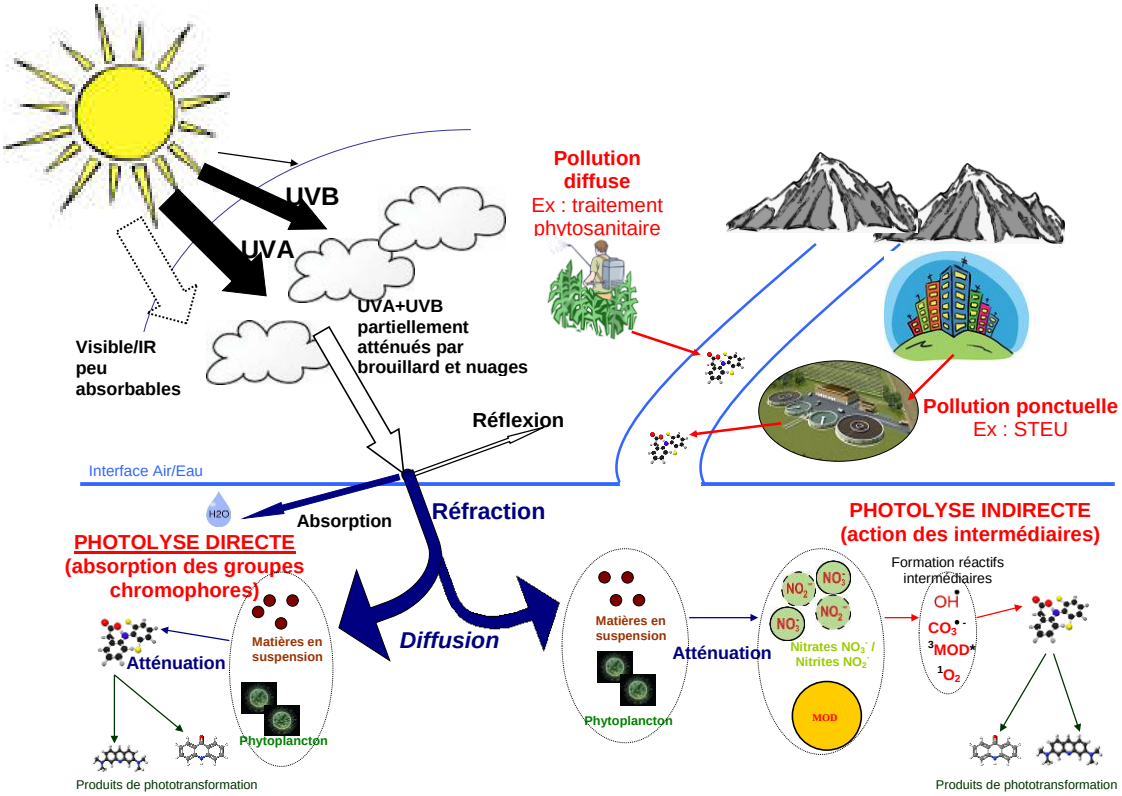


Figure 1 : Représentation schématique de l'action de rayons lumineux sur des molécules organiques contenues dans l'eau (Mathon et al., 2015)

Deux processus entraînent la transformation de micropolluants organiques photosensibles :

- **La photolyse directe** implique l'absorption directe de photons lumineux par les molécules organiques, donnant lieu à des réactions chimiques (Zepp and Cline, 1977). L'absorption est possible si le micropolluant possède des groupes chromophores, c'est à dire des fonctions chimiques capables d'absorber un photon (ex. fonctions carbonyle –C=O, thiocarbonyle –C=S, nitro -NO_2) ;
- **La photolyse indirecte** se produit lorsqu'une espèce photosensibilisatrice (autre qu'un micropolluant) absorbe la lumière et devient excitée électroniquement. Ces intermédiaires chimiques très réactifs réagissent ensuite directement avec certaines molécules organiques, ou favorisent la formation d'intermédiaires réactifs qui dégradent certains micropolluants. Ils se composent du radical carbonate ($CO_3^{\bullet-}$) (Lam et al., 2003 ; Wu et al., 2010) ; de l'oxygène singulet ($^1O_2$) (Canonica et al., 2008 ; Dell'Arciprete et al., 2010), de l'état triplet excité de la MOD ($^3MOD^*$) (Canonica et al., 2008 ; Zeng et al., 2012) et du radical hydroxyle ($OH^\bullet$) (Chen et al., 2009 ; Mabury et Crosby, 1996). Ces intermédiaires participent à l'élimination des pesticides et des produits pharmaceutiques dans les conditions rencontrées dans les milieux aquatiques.

Si le processus de photolyse est régi en partie par la structure chimique d'une molécule, il est également influencé par les caractéristiques physico-chimiques du milieu aqueux. Pour caractériser la capacité d'une molécule à se transformer suite à l'absorption d'un photon, il est important de connaitre

son rendement quantique Φi(λ), qui est déterminé à partir de l'équation 3 (Schwarzenbach et al., 2005) et dont les valeurs sont présentées dans le Tableau 1. Il convient également de connaitre le coefficient d'extinction molaire (ε), exprimé en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, fonction de la longueur d'onde, de la température, de la nature de la substance organique. Il se calcul à partir de la loi de Beer-Lambert et traduit la perte d'intensité d'un faisceau lumineux à travers une épaisseur de substance organique.

$$\Phi_i(\lambda) = \frac{\text{nombre de molécules i photodégradées}}{\text{nombre total de photons (pour une longueur d'onde } \lambda) \text{ absorbés par le composé i}}$$

(Eq. 3)

Le rayonnement émis par le soleil est constitué d'un spectre continu allant des rayons ultraviolets (UV) aux rayons infrarouges (IR), avec des intensités maximales observées dans le visible (400-800 nm). En entrant dans l'atmosphère, les rayons solaires passent à travers des molécules d'ozone, d'oxygène, de dioxyde de carbone et d'eau, qui absorbent certaines bandes de l'UV (ex UVC) ou de l'IR. Ainsi, les rayons solaires parvenant jusqu'à la surface de la Terre sont composés à 5% d'UV, 40 % de lumière visible et 55% d'IR (Gies et al., 2004).

Le processus de photolyse directe dépend de la présence de groupes chromophores sur la structure chimique d'une molécule. Or, les groupes chromophores ont la capacité d'absorber majoritairement les rayons UV ; c'est pourquoi seul 5% du rayonnement solaire est intéressant pour la photodégradation. Les rayons UV sont subdivisés en trois catégories selon leurs longueurs d'ondes : UVA, UVB et UVC.

- Les UVA (315 à 400 nm) représentent 95% du rayonnement UV arrivant à la surface de la Terre, ce sont les moins énergétiques mais ils s'avèrent être plus pénétrants que les UVB et C dans l'eau, milieu où ils se propagent ;
- Les UVB (280 à 315 nm) représentent 5 % du rayonnement UV, ces rayons sont moins pénétrants que les rayons UVA mais ils sont beaucoup plus énergétiques. **Ce sont ces rayons qui sont les principaux responsables de la photolyse directe des micropolluants organiques ;**
- Les UVC (100 à 280 nm) n'arrivent pas jusqu'à la surface de la Terre car ils sont entièrement filtrés par la couche d'ozone (Moan, 2001).

3. Objectifs et périmètre de l'étude

Le principal objectif de ce travail a été d'acquérir des connaissances sur la photodégradation par la lumière solaire dans une colonne d'eau, ceci afin de mieux comprendre et d'appréhender le devenir de micropolluants organiques (et la formation de sous-produits éventuels) dans le contexte d'une ZRV de type bassin.

Dans ce but, nous avons développé une stratégie expérimentale permettant d'étudier le comportement d'une sélection de micropolluants organiques soumis à l'irradiation solaire. Le protocole vise d'abord à déterminer la contribution de chacune des deux voies de photodégradation (i.e. directe et indirecte), lors de deux périodes de l'année (hiver et été). Il vise également à déterminer la hauteur d'eau maximum permettant de mobiliser le processus de photodégradation. En complément des résultats expérimentaux, nous avons développé un modèle numérique permettant d'approfondir l'analyse de données, et de simuler le comportement des micropolluants.

Le choix des substances a été réalisé à partir des résultats des projets AMPERES[2], ARMISTIQ[3] et ECHIBIOTEB[4] (occurrence, fréquence de détection et concentrations). Nous nous sommes intéressés aux molécules organiques les plus susceptibles d'être présentes en sortie de traitements secondaires de stations de traitement des eaux usées, et qui sont réfractaires aux traitements secondaires car faiblement biodégradables ou adsorbables ou alors toujours présentes car les concentrations initiales en entrée de station sont importantes. Ces micropolluants sont caractéristiques des milieux aqueux, donc plutôt hydrophiles (Log Kow compris entre 0 et 5).

Les micropolluants ont également été choisis en raison de leur impact écotoxicologique potentiel dans les milieux aquatiques (toxicité ou aptitude à se bioaccumuler). Les micropolluants choisis sont notamment des composés pharmaceutiques, des pesticides et certains des produits de dégradation de ces composés, et sont susceptibles d'être des indicateurs de pollution urbaine. Enfin, nous avons également pris en compte la faisabilité de l'analyse au laboratoire pour mesurer ces micropolluants avec des limites de quantification (LQ) suffisamment basses par rapport aux concentrations attendues dans les effluents secondaires.

Au final 44 micropolluants ont été choisis et sont décrits dans le Tableau 1. Ils regroupent plusieurs familles de composés :

- 32 pharmaceutiques (9 antibiotiques, 1 anti-cancéreux, 3 anti-dépresseurs, 1 anti-diabétique, 7 anti-inflammatoires, 5 bêtabloquants, 1 bronchodilatateur, 1 diurétique, 4 hypolipémiants)
- 7 pesticides
- 5 métabolites

Les propriétés physico-chimiques sont également présentées dans le Tableau 1, avec la masse moléculaire, la solubilité, la constante d'acidité (pKa) et le coefficient de partage octanol-eau (Log Kow). Le tableau présente également la longueur d'onde à laquelle l'absorbance de la molécule est maximale (λ_{max}) et le rendement quantique (Φ) lorsque ces valeurs sont disponibles. Ces deux derniers paramètres sont définis au chapitre 2.

[2] http://projetamperes.cemagref.fr/
[3] https://armistiq.irstea.fr/
[4] https://echibioteb.irstea.fr/

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 44 micropolluants analysés dans cette étude et propriétés connues de photodégradabilité

Micropolluant	Formule chimique	Famille	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Log Kow	Solubilité dans l'eau à 25°C ($mg.L^{-1}$)	pKa	λ_{max} (nm)	Rendement quantique (Φ)	Disponibilité des données cinétiques *
Azithromycine	C38H72N2O12	Antibiotique	748,98	2.44	$<10^3$	9,57	-	-	J
Clarithromycine	C38H69NO13	Antibiotique	747,95	3,16	0,33	8,99	300-450	$2,8.10^{-5}$	J, M
Clindamycine	C18H33ClN2O5S	Antibiotique	424,98	2,16	31	-	-	-	J, M
Erythromycine	C37H67NO13	Antibiotique	733,93	3,06	2.10^3	8,88	350	$4,0.10^{-4}$	J, M
Métronidazole	C6H9N3O3	Antibiotique	171,15	-0,02	$9,5.10^3$	2,38	254	$3,4.10^{-3}$	J, M
Norfloxacine	C16H18FN3O3	Antibiotique	319,33	-1,03	$1,78.10^5$	-	296-450	$4,3.10^{-2}$	J
Ofloxacine	C18H20FN3O4	Antibiotique	361,37	-0,39	$2.8.10^4$	-	296-450	$3,0.10^{-3}$	J, M
Sulfaméthoxazole	C10H11N3O3S	Antibiotique	253,28	0,89	610	-	290-800	$4,3.10^{-3}$	J, M
Triméthoprime	C14H18N4O3	Antibiotique	290,32	0,91	400	6,6	254	$1,2.10^{-3}$	J, M
Cyclophosphamide	C7H15Cl2N2O2P	Anticancéreux	261,09	0,63	$1\text{-}5.10^4$	-	-	-	J, M
Carbamazépine	C15H12N2O	Anti-dépresseur	236,27	2,45	18	-	280-550	$3,1.10^{-4}$	J, M
Diazépam	C16H13ClN2O	Anti-dépresseur	284,74	2,82	50	3,4	290-400	$4,3.10^{-6}$	J, M
Oxazépam	C15H11ClN2O2	Anti-dépresseur	286,71	2,24	179	-	290-800	$9,8.10^{-6}$	M
Metformine	C14H11N	Anti-diabétique	129,16	-1.4	1.10^6	-	-	-	J
Alprazolam	C17H13ClN4	Anti-infl.	308,77	2,12	40	-	290-400	$3,4.10^{-6}$	M
Amitriptyline	C20H23N	Anti-infl.	277,4	4,92	10	9,4	P.I.	$3,0.10^{-3}$	M
Diclofénac	C14H11Cl2NO2	Anti-infl.	296,15	4,51	2	4,15	200-450	$6,6.10^{-2}$	J, M
Kétoprofène	C16H14O3	Anti-infl.	254,28	3,12	51	4,45	313	$1,0.10^{-4}$	J, M
Naproxène	C14H14O3	Anti-infl.	230,26	3,18	16	4,15	Solaire	$1.2.10^{-2}$	J
Paracétamol	C8H9NO2	Anti-infl.	151,16	0,46	$1,4.\ 10^4$	9,38	300-400	$4,6.10^{-2}$	J, M
Théophylline	C7H8N4O2	Anti-infl.	180,16	-0,02	$7,4.10^3$	8,81	-	-	J, M
Acébutolol	C18H28N2O4	Bêtabloquant	336,43	1,71	259	9,4	-	-	J, M
Aténolol	C14H22N2O3	Bêtabloquant	266,34	0,16	$1,33.10^4$	9,6	200-450	$3,6.10^{-2}$	J, M
Métoprolol	C15H25NO3	Bêtabloquant	267,36	1,88	$1,69.10^4$	-	238-579	$8,9.10^{-1}$	J, M
Propranolol	C16H21NO2	Bêtabloquant	259,34	3,48	62	9,42	290-700	$5,2.10^{-3}$	J, M
Sotalol	C12H20N2O3S	Bêtabloquant	272,36	0,24	$5,5.10^3$	-	228	P.I.	J, M
Salbutamol	C13H21NO3	Bronchodilatateur	239,31	0,64	$1,4.\ 10^4$	10,3	P.I.	$6,0.10^{-2}$-$3,0.10^{-3}$	J
Furosémide	C12H11ClN2O5S	Diurétique	330,74	2,03	73	3,04	-	-	M
Bézafibrate	C19H20ClNO4	Hypolipémiant	361,82	4,25	2	3,29	-	-	J, M
Fénofibrate	C20H21ClO4	Hypolipémiant	360,83	5,19	250	-	-	-	J
Acide fénofibrique	C17H15ClO4	Hypolipémiant	318,75	4	9	-	313	$2,0.10^{-6}$	J, M
Gemfibrozil	C15H22O3	Hypolipémiant	250,33	4,77	$<10^3$	4,76	-	-	M
Atrazine	C8H14ClN5	Pesticide	215,68	2,61	35	-	280-400	$1,0.10^{-2}$	J, M
Diméthoate	C5H12NO3PS2	Pesticide	229,26	0.78	$2.5.10^4$	-	-	-	J, M
Diuron	C9H10Cl2N2O	Pesticide	233,09	2,68	49	13,55	312	$3,4.10^{-2}$	J, M
Imidaclopride	C9H10ClN5O2	Pesticide	255,66	0,57	610	-	P.I.	$8,6.10^{-4}$	J, M
Isoproturon	C12H18N2O	Pesticide	206,28	2,87	70	-	365	$9,7.10^{-3}$	J, M
Pirimicarbe	C11H18N4O2	Pesticide	238.29	1,4	970	-	-	-	J, M
Simazine	C7H12ClN5	Pesticide	201,66	2,18	6	1,62	254	$6,0.10^{-2}$	J, M
Acétylsulfaméthoxazole	C12H13N3O4S	Métabolite	295,07	1,21	$1,2.10^3$	-	-	-	J, M
Carbamazépine-EP	C15H12N2O2	Métabolite	252,27	1,26		-	-	-	J, M
Déisopropylatrazine	C5H8ClN5	Métabolite	173,6	1,5	$6,2.10^3$	-	254	$1,8.10^{-2}$	J, M
Déséthylatrazine	C6H10ClN5	Métabolite	187,63	1,51	$2,6.10^3$	-	254	$5,9.10^{-2}$	J, M
3,4-Dichloroaniline	C6H5NCl2	Métabolite	162,02	2,69	338	-	-	-	J, M

* (J) : campagne de Juillet 2015 ; (M) campagne de Mars 2015 ; Anti-infl. : Anti-inflammatoires ; '-' : pas d'information disponible

4. Démarche expérimentale

Pour comprendre le rôle joué par la photodégradation dans le devenir des micropolluants en ZRV, nous avons élaboré une stratégie expérimentale visant à déterminer les constantes cinétiques d'une sélection de micropolluants exposés à la lumière solaire dans la colonne d'eau d'une ZRV. Nous avons appliqué la stratégie proposée à deux saisons différentes, en mars et en juillet 2015, sur le premier bassin faiblement végétalisé de la ZRV de Marguerittes.

4.1. Photoréacteurs immergés

La stratégie expérimentale a consisté à réaliser un suivi cinétique à l'aide de photoréacteurs immergés à différentes profondeurs dans un bassin de ZRV. Nous avons choisi d'utiliser des ballons en quartz de 500 mL afin de limiter toute atténuation de l'intensité des rayons lumineux solaires (et principalement l'action des rayons UV-B, λ= 290-400 nm) par la nature des photoréacteurs et de manière à disposer du volume nécessaire pour l'analyse des micropolluants ciblés.

Les photoréacteurs ont été d'abord remplis d'eau de 2 types : Eau déminéralisée pour étudier la photodégradation directe (seule), ou bien, eau de ZRV pour étudier la photodégradation directe et indirecte. Chaque photoréacteur a ensuite été dopé par une solution contenant un cocktail de micropolluants organiques afin d'atteindre des concentrations individuelles de 10 $\mu g.L^{-1}$ (Cf. thèse Mathon 2016).

Les couples de photoréacteurs (eau déminéralisée et eau de ZRV) ont ensuite été placés sur des structures en bois permettant de maintenir leur immersion à 3 profondeurs d'eau (10, 30 et 50 cm) (Figure 2). Des photoréacteurs recouverts de papier aluminium ont également été immergés à 10 cm de profondeur (Figure 2), de manière à vérifier l'absence de modification des concentrations par d'autres processus (e.g. hydrolyse, biodégradation, adsorption), et ainsi vérifier que la dégradation des micropolluants observée en photoréacteurs est bien attribuable à la photodégradation.

Figure 2 : Dispositif d'immersion des photoréacteurs en quartz de 500 mL à -10, -30 et -50 cm de profondeur : 3x eau déminéralisée (droite), 3x eau de ZRV (gauche)

Figure 3 : Réacteurs témoins recouverts d'aluminium et immergés à -10 cm de profondeur

Un schéma récapitulatif du design expérimental utilisé pour cette étude est proposé en Figure 4. A l'instant initial, plusieurs structures en bois ont été immergées. Lors de la campagne de mars, 4 structures en bois ont été immergées et retirées après 24, 48, 72 et 168 heures. Lors de la campagne de juillet, 5 structures en bois ont été immergées et retirées après 47, 71, 213, 238 et 358 heures pour observer la dégradation éventuelle des micropolluants les moins photodégradables.

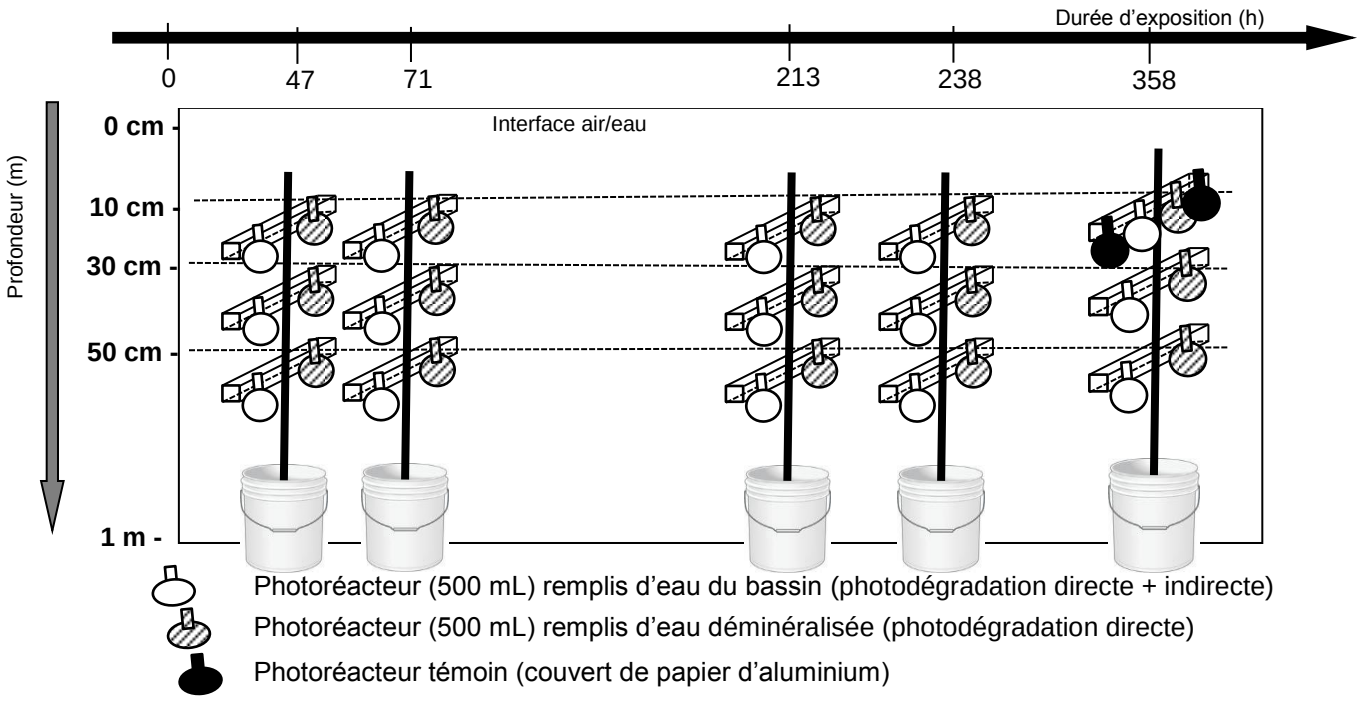


Figure 4 : Stratégie expérimentale pour étudier la photodégradation de micropolluants organiques en ZRV (exemple de la campagne de juillet 2015)

L'eau de ZRV a été collectée à l'aide d'une pompe péristaltique (Masterflex, 2 L/min), puis placée dans des bonbonnes de 34 L en verre afin d'obtenir un mélange homogène (Figure 6(a)). Ce mélange a été ensuite réparti dans les photoréacteurs (photodégradation directe + indirecte). Les autres photoréacteurs (photodégradation directe) ont été remplis avec de l'eau déminéralisée transportée depuis le laboratoire.

Avant utilisation, les photoréacteurs ont été lavés à l'aide d'un détergent alcalin puis d'un neutralisant, et rincés à l'eau déminéralisée. Avant leur remplissage, les ballons ont été rincés plusieurs fois avant remplissage, soit avec l'eau de la ZRV, soit avec de l'eau déminéralisée.

4.2. Site de prélèvement, échantillonnage et acheminement

Les photoréacteurs ont été immergés dans le premier bassin d'une ZRV contenant des eaux traitées (Cf. Figure 5). Le site est situé à Marguerittes (30), aux coordonnées 44°25'7.94'' N, 4°45'8.03''E.

Deux périodes d'exposition différentes ont été investiguées :

- en hiver, du 09-16 mars 2015
- en été, du 06-21 juillet 2015.

Figure 5 : Localisation (en rouge) des photoréacteurs immergés

Une structure en bois immergée a été retirée du bassin après chaque durée d'exposition (Figure 6b). Le contenu des photoréacteurs a été immédiatement transféré dans des flacons en verre ambré pour éviter toute pénétration de rayon UV (Figure 6c). Les flacons sont ensuite mis en glacières à 4°C, puis acheminés aux laboratoires (Irstea) en moins de 12 heures (figure 5d). Ainsi, un total de 28 flacons a été prélevé lors de la campagne de mars, 2 flacons pour la mesure de la concentration initiale en micropolluants (eau déminéralisée + eau ZRV), 2 flacons témoin (eau déminéralisée + eau ZRV), 12 flacons eau ZRV et 12 flacons eau déminéralisée. Un total de 34 flacons a été prélevé lors de la campagne de juillet, 2 flacons pour la mesure de la concentration initiale en micropolluants (eau déminéralisée + eau ZRV), 2 flacons témoin (eau déminéralisée + eau ZRV), 15 flacons eau ZRV et 15 flacons eau déminéralisée.

(a) (b)

(c)

(d)

Figure 6 : Photos des étapes de la chaîne de prélèvement/conditionnement des échantillons : (a) pompage d'eau du site étudié à 50 cm de profondeur ; (b) pose/retrait des photoréacteurs après une durée d'exposition à partir d'un zodiac ; (c) flaconnage servant au transport des solutions pour analyse (plastique et verre) ; (d) glacières pour l'acheminement des échantillons vers le laboratoire.

Lors du retrait d'une structure en bois, un prélèvement ponctuel est effectué dans le bassin 1 en remplissant un flacon en plastique de 2 L nécessaire à la mesure des différents paramètres majeurs et un flacon en verre de 250 mL nécessaire à la mesure du carbone organique dissous (COD) (Figure 6c). Un total de 4 flacons (5 pour juillet) de 2 L et 4 flacons (5 pour juillet) de 250 mL ont été prélevés lors des campagnes de mars et juillet.

4.3. Analyses chimiques

4.3.1. Paramètres majeurs

Les paramètres majeurs ont été analysés selon des protocoles normalisés : matières en suspensions (MES), demande chimique en oxygène (DCO), carbone organique dissous (COD), carbone organique total (COT), ammonium (NH_4^+), nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), phosphates (PO_4^{3-}), hydrogénocarbonates (HCO_3^-), chlorure (Cl^-), Specific Ultra-Violet Absorption (SUVA) et chlorophylle A. Les échantillons ont été analysés dès réception au laboratoire. En plus de ces paramètres physico-chimiques, les mesures de pH, de la température et de la conductivité ont été réalisées sur place avec des appareils portables.

4.3.2. Micropolluants

Les 44 micropolluants ont été analysés dans la fraction dissoute des eaux usées traitées et dans les échantillons d'eau déminéralisée. Les performances des méthodes développées ont été établies en matière de limites de quantification (LQ), comprises entre 0,02–500 $ng.L^{-1}$ selon les micropolluants (Annexe 1), de rendement d'extraction, de répétabilité et de reproductibilité. Des indicateurs de performances ont été mis en place (traceurs internes de méthodes ou dopages et suivis des rendements de méthodes) pour se prémunir des effets matrices ou des erreurs d'analyse.

A l'arrivée dans le laboratoire, les échantillons d'eaux ont été filtrés sur filtres en fibres de verre de porosité 0,7 µm. Dans le cas où l'échantillon ne pouvait pas être analysé à réception, un aliquote a été conservé et congelé (-18°C) dans un flacon de verre ambré. Les échantillons filtrés ont ensuite été extraits sur phase solide (SPE), puis analysés par chromatographie en phase liquide (UHPLC Nexera 2, Shimadzu) couplée au spectromètre de masse en tandem (MS/MS, API4000, Sciex).

4.4. Mesure de l'intensité lumineuse

La détermination de l'intensité lumineuse est essentielle pour comprendre le rôle de la photodégradation en ZRV et comparer des données acquises dans des saisonnalités et météorologies différentes. Elle est exprimée en $W.m^{-2}$ ou en $\mu Einstein.m^{-2}.s^{-1}$. Le passage d'une unité à l'autre est effectué par la relation 4 (Fenna, 2002) :

$$\mu E.m^{-2}.s^{-1} = \frac{P[mW]}{S[mm^2]} \times 1000 \times \frac{\lambda[nm]}{120} \qquad \text{(Eq. 4)}$$

La connaissance de l'intensité globale du rayon incident n'est cependant pas suffisante pour déterminer l'intensité lumineuse pénétrant la colonne d'eau jusqu'au micropolluant. Les micropolluants absorbent généralement très peu dans le visible mais davantage dans les UVB (Annexe 2), voir les UVC mais ceux-ci sont absorbés par la couche d'ozone et n'ont donc aucune influence sur Terre. Chaque micropolluant possède une longueur d'onde d'absorption maximale qui est la plus susceptible d'entraîner les mécanismes de photodégradation directe. En outre, la perte par réflexion du rayon incident à la surface, mais aussi l'atténuation de l'intensité lumineuse par l'absorption par les molécules d'eau ou d'autres composés (ex. matière organique, MES, chlorophylle a) diminue avec la profondeur (Zepp et Cline, 1977).

La détermination de l'intensité lumineuse de notre lieu d'étude s'est effectuée à l'aide de deux appareils fournissant une mesure directe :

- Le **pyranomètre** (intensité incidente globale mesurée en continu, à la surface de la ZRV)

Cet appareil automatisé, présenté Figure 7, fournit l'intensité globale du rayonnement (UV visible, IR, 300-2800 nm) toutes les cinq minutes, et les exprime en $W.m^{-2}$ dans la gamme 0-2000 $W.m^{-2}$. Ce système est utilisé en surface (hors eau). Son fonctionnement automatisé permet d'accéder à la variation lumineuse incidente au cours de la journée, ainsi qu'à l'évolution de l'exposition solaire en absence de l'expérimentateur. Les données sont enregistrées en continu et celles obtenues au cours de nos campagnes de mesures ont été récoltées afin d'observer l'évolution des conditions climatiques lors des expériences.

- Le **spectroradiomètre** (intensité par intervalles de longueurs d'ondes, mesurée ponctuellement à la surface et à différentes profondeurs)

Cet appareil d'utilisation manuelle est présenté Figure 8. Il fournit l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes, ce qui fournit ensuite les intensités de chaque gamme UV-A, UV-B et visible. Il mesure le flux de photons arrivant par unité de surface à l'endroit où la sonde est immergée. La mesure a été réalisée à la surface, et dans l'eau. Lors des campagnes, l'immersion a été effectuée manuellement à différents instants de la journée (10h, 11h, 12h, 13h, 15h et 16 h), et à différentes profondeurs (toutes les 5 cm, jusqu'à 75 cm de profondeur).

Figure 7 : Pyranomètre non-immergeable (LP PYRA 03, Delta Ohm, C2AI) mesurant l'intensité lumineuse incidente

Figure 8 : Spectroradiomètre immergeable (RAMSES, TriOS Optical Sensors) mesurant l'intensité lumineuse transmise

4.5. Calculs

4.5.1. Détermination de l'atténuation lumineuse (Kd)

L'atténuation lumineuse est caractérisée par le coefficient K_d qui représente la diminution de l'intensité du rayonnement lumineux par unité de longueur (Arts et al., 2000). Ce coefficient est calculé à partir de la loi de Beer-Lambert, selon l'équation 5 ci-dessous :

$$K_d = -\frac{1}{z} \times \mathrm{Ln}\left[\frac{E(z,\lambda)}{E(0,\lambda)}\right] \qquad \text{(Eq. 5)}$$

avec E, intensité lumineuse à une hauteur z et à une longueur d'onde λ ; z, profondeur en m ; et K_d le coefficient d'atténuation lumineuse en m^{-1}.

Le coefficient d'atténuation lumineuse K_d dépend de l'absorption de l'eau, mais également de la composition physico-chimique de l'eau, notamment la concentration en MES, COD et chlorophylle A (Arts et al., 2000). Arts et al. (2000) ont démontré que le COD est le meilleur paramètre à suivre sur site réel pour prédire l'atténuation des UV. Aussi, les équations empiriques 6 et 7 ci-dessous ont été proposées pour prédire l'atténuation des UV-B (noté $K_{dUV\text{-}B}$) et UV-A (noté $K_{dUV\text{-}A}$) à partir de la

concentration en COD :

$K_{dUV\text{-}B} = 0{,}604 \times COD^{1{,}287}$ (Eq. 6) $K_{dUV\text{-}A} = 0{,}428 \times COD^{1{,}136}$ (Eq. 7)

avec Kd en (m^{-1}) et COD en $mg.L^{-1}$

4.5.2. Détermination de la profondeur « $z_{10\%}$ »

A partir de l'équation 8, il est possible de déterminer la profondeur $z_{10\%}$ correspondant à la hauteur d'eau à laquelle seulement 10% du rayon incident est encore présent (i.e. autrement dit la profondeur absorbant 90% du rayonnement lumineux).

$$z_{10\%} = -\frac{1}{K_d} \times Ln\left(\frac{0{,}1 \times E(0,\lambda)}{E(0,\lambda)}\right) \qquad \text{(Eq. 8)}$$

4.5.3. Détermination des constantes cinétiques

Les concentrations en micropolluants mesurées aux différents instants (temps initial, et après différentes durées d'exposition, Cf. 4.14.2) ont permis de calculer les constantes cinétiques de photodégradation des micropolluants étudiés, en émettant l'hypothèse d'une cinétique d'ordre 1 (équation 1). Les constantes sont calculées en traçant les graphiques Ln (C/C_0) en fonction du temps ceci pour l'eau déminéralisée et l'eau du site d'étude. Le coefficient directeur de la régression linéaire (i.e. la pente) correspond à la constante cinétique de photodégradation, k, exprimée en h^{-1}. La Figure 9 présente l'exemple de l'atrazine.

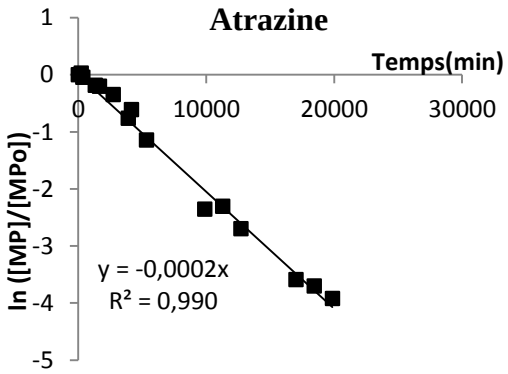


Figure 9 : Exemple de détermination de la constante cinétique de photodégradation k de l'atrazine

Les constantes cinétiques n'ont pas été calculées lorsque les concentrations mesurées en micropolluants étaient inférieures ou proches (< 5 LQ) des limites de quantification car l'incertitude de mesure est trop importante pour donner une valeur robuste de la constante.

Nous avons considéré une durée de luminosité moyenne journalière de 11 h en été et 9 h en hiver.

4.5.4. Détermination du temps de demi-vie

Nous avons calculé le temps de demi-vie à l'aide de l'équation 2 du Chapitre 2.

5. Suivi de l'intensité lumineuse

5.1. Variations du rayonnement solaire incident

On utilise souvent, en première approche, la latitude géographique pour évaluer l'intensité lumineuse incidente moyenne ($W.m^{-2}$). Néanmoins, il faut prendre en compte les variabilités locales telle que la saison, l'heure de la journée et le couvert nuageux. Cependant, plus le soleil est haut dans le ciel, plus l'intensité lumineuse incidente est importante : l'inclinaison varie avec l'heure de la journée et avec la saison. En outre, l'intensité lumineuse est aussi influencée par les conditions météorologiques.

5.1.1. Variations horaires et saisonnières

Tout au long de la journée, la luminosité relative suit une courbe en cloche, dont l'intensité relative varie selon la Figure 10. Dans le sud de la France, on estime qu'à midi le soleil est à 60° de hauteur par rapport à l'horizon en automne (septembre) et au printemps (mars), à 90° en été (juin), et à 20° en décembre (hiver). Ainsi, on estime que l'intensité lumineuse maximale en mars (printemps) représente 60% de l'intensité lumineuse maximale du mois de juillet (environ 1000 $W.m^{-2}$), soit 600 $w.m^{-2}$. En hiver, l'intensité lumineuse maximale est proche de 200 $W.m^{-2}$. Et en automne, elle est d'environ 700 $W.m^{-2}$ (similaire au printemps).

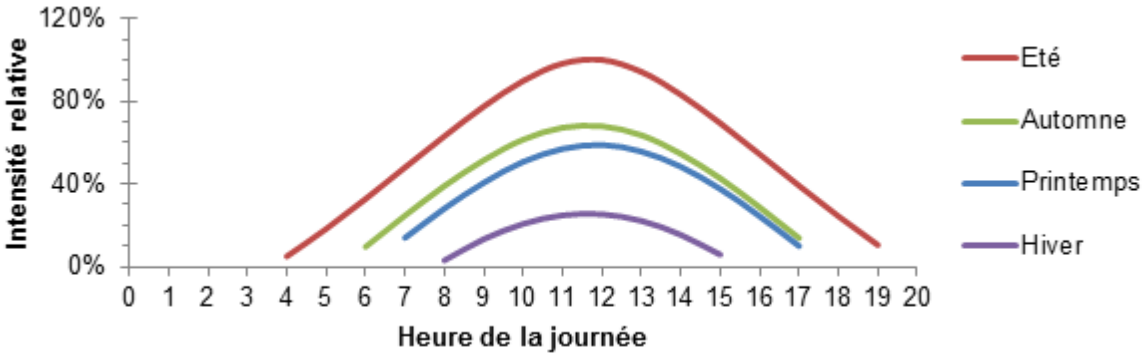


Figure 10 : Intensité lumineuse au cours d'une journée en été, automne, printemps et hiver calculée par rapport à une journée type d'été

5.1.2. Facteur météorologique

Le suivi réalisé avec le pyranomètre décrit au paragraphe 4.4 a permis de suivre les différents types de variations de l'intensité lumineuse du fait des modifications des conditions météorologiques (Figure 11). Parmi les différents profils, on distingue les journées :

- ensoleillées, dont l'évolution lumineuse à la forme d'une gaussienne (11, 12 mars) ;
- avec passages nuageux, dont l'évolution de l'intensité est disparate, c'est-à-dire gaussienne avec bruit de fond (10, 14 ou 16 mars) ;
- pluvieuses, avec une très faible variation de l'intensité lumineuse (15 mars).

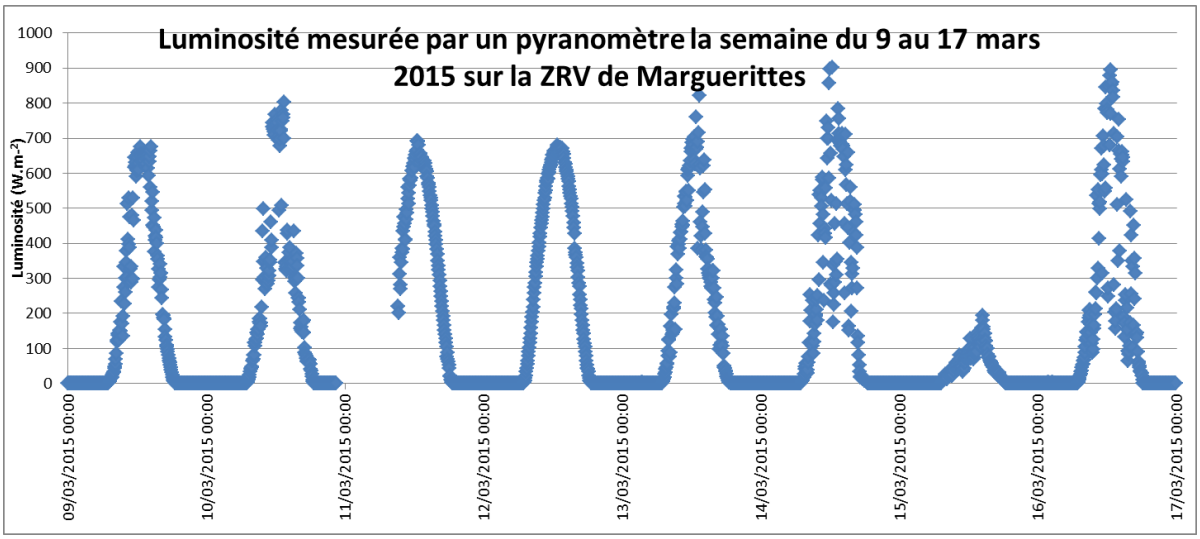


Figure 11 : Intensité lumineuse relevée par pyranomètre entre le 9 et le 17 mars 2015 sur la ZRV de Marguerittes (30)

Dans le but de modéliser la photodégradation à partir d'une valeur d'intensité lumineuse déterminée à partir de la saison, nous avons donc proposé de mettre en place un facteur météo (F). Ce facteur prend la valeur 1 lors de conditions ensoleillées, des valeurs entre 0,75 et 0,5 en période de passages nuageux, et des valeurs comprises entre 0 et 0,3 en période de passages nuageux fréquents.

5.2. Influence du couvert végétal et des matières en suspension

5.2.1. Couvert végétal

La photodégradation n'est efficace que lorsque la surface du bassin n'est pas colonisée par des plantes aquatiques (effet d'obstruction de la lumière). Or, des lentilles d'eau se développent fréquemment durant l'été à la surface du bassin de la ZRV de Marguerittes (Figure 12). Nous avons vérifié l'impact de la présence des lentilles d'eau sur la pénétration de la lumière dans la colonne d'eau. Pour cela, nous avons placé le spectroradiomètre à quelques centimètres en dessous de la surface de l'eau, en présence et en absence de lentilles d'eau (Figure 12). On vérifie que dès les premiers centimètres d'immersion, les lentilles arrêtent la quasi-totalité des rayons UV. Les mécanismes de photodégradation sont donc fortement limités en présence d'un couvert végétal.

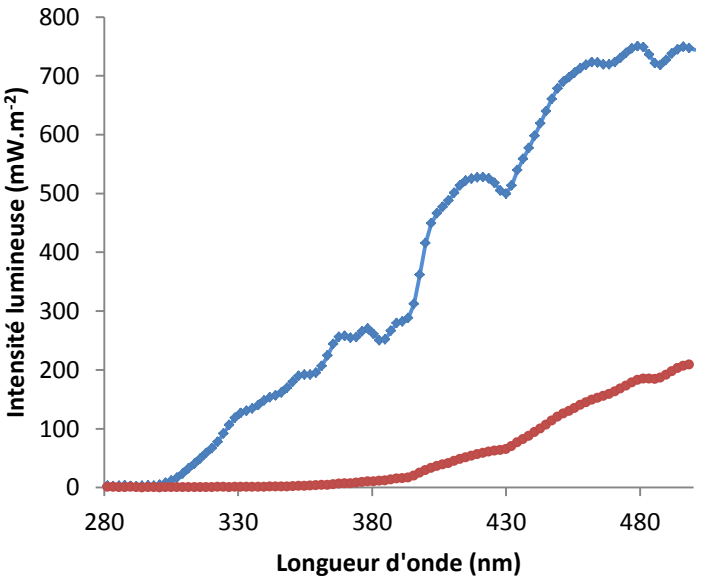


Figure 12 : Surface du bassin de la ZRV recouverte de lentilles d'eau durant le mois de juillet 2015 (photo Irstea) et spectres lumineux mesurés sur la gamme de longueur d'onde de 280 à 500 nm en présence de lentilles d'eau (rouge) et en absence de lentilles (bleu)

Lors de l'exposition des photoréacteurs en juillet 2015, nous avons mis en place une barrière flottante sur une zone d'environ 60 m² afin d'empêcher le recouvrement de la surface de l'eau par les lentilles. A chaque passage sur le site, les lentilles d'eau résiduelles ont été retirées à l'aide d'une épuisette.

Figure 13 : Barrière flottante permettant d'isoler une zone du bassin afin de limiter la présence de lentilles d'eau – juillet 2015 (photo Irstea)

5.2.2. Influence de la concentration en matières en suspension

Des essais préliminaires sur site ont visé à tester l'influence de la concentration en matières en suspension (MES) sur la pénétration de la lumière dans une colonne d'eau. Pour cela, de la boue issue d'une station d'épuration boues activées a été diluée dans de l'eau potable pour obtenir des concentrations en MES comprises entre 0 et 100 $mg.L^{-1}$. Puis, ces eaux ont été transférées dans un réacteur de 1 m de profondeur. L'intensité lumineuse y a été mesurée tous les 10 cm avec le spectroradiomètre afin de mesurer l'irradiation, et en déduire la profondeur à laquelle 90% de l'intensité lumineuse incidente est atténuée (notée $z_{10\%}$ et exprimée en m). Les résultats sont présentés Figure 14.

L'évolution de la $z_{10\%}$ est similaire pour les rayons UVA et UVB. On observe une diminution progressive en fonction de la concentration en MES entre 0 et 40 $mg.L^{-1}$. Au-delà de cette concentration, l'atténuation lumineuse est maximale (il n'y a plus de variation de $z_{10\%}$). Pour les valeurs rencontrées dans les rejets de station d'épuration, dont la concentration est comprise entre 0 et 20 $mg.L^{-1}$ de MES, $z_{10\%}$ diminue de 3,4 à 2,4 m de profondeur pour les UV-B. La concentration en MES est donc un paramètre essentiel d'atténuation de la lumière, même s'il n'explique pas à lui seul l'atténuation observée, notamment dû au renforcement possible par le carbone organique dissous, et par la chlorophylle A.

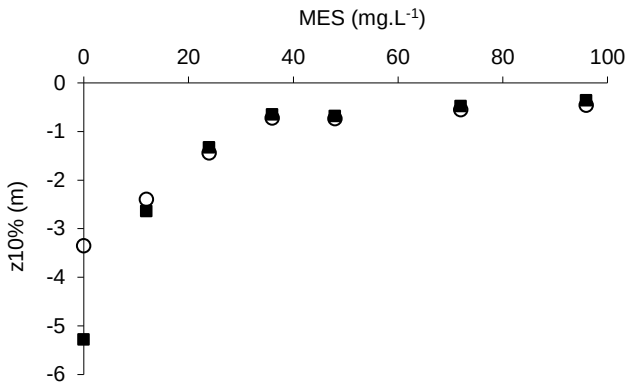


Figure 14 : Evolution de la profondeur à laquelle 90% de l'intensité lumineuse incidente est atténuée ($z_{10\%}$) sous différentes concentrations en MES, pour les rayons UV-A (carré) et UV-B (rond). Expérimentation sur de l'eau potable dopée en matières en suspension (i.e. boues de STEU).

5.3. Influence de la profondeur d'immersion

5.3.1. Pénétration des rayons lumineux

Nous nous sommes intéressés à l'atténuation de la pénétration des rayons lumineux (UV et visible) dans l'eau grâce à l'immersion du spectroradiomètre présenté au paragraphe 4.4. La Figure 15 représente un exemple d'évolution relative de l'intensité lumineuse par rapport au rayon incident en fonction de la profondeur d'immersion au sein d'une colonne d'eau [i.e. du rapport des intensités rayon mesuré (h) / rayon incident (h=0)]. Le paragraphe suivant présente l'évolution temporelle.

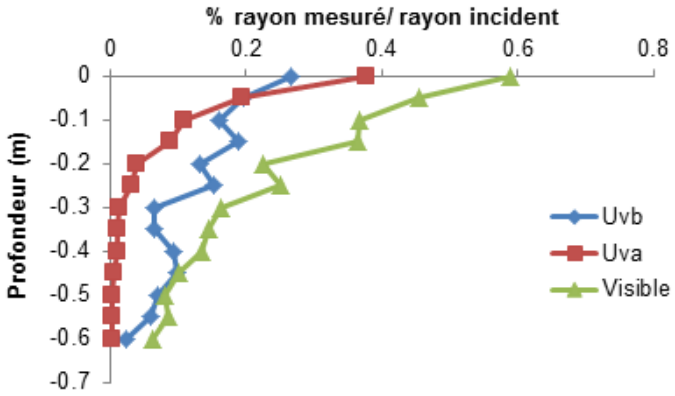


Figure 15 : Exemple d'évolution relative de l'intensité lumineuse (par rapport au rayon incident) en fonction de la profondeur d'immersion (rayons UV_B [280-315nm], UV_A [315-400 nm] et visible [400-600 nm]), effectué le 12/03/15 à 12h30).

La profondeur à laquelle seulement 10% du rayon incident est encore présent ($z_{10\%}$), et pour laquelle la quantité de photons ne permet pas d'initier la photodégradation, dépend de la longueur d'onde, de l'absorption par les molécules d'eau et de la composition chimique en matières en suspension, en matière organique ou en chlorophylle (Morris et al., 1995 ; Arts et al., 2000) en raison de leur effet écran. On calcule qu'à une profondeur de 60 cm il reste 10% du rayonnement visible incident, alors qu'à 15 et 27 cm il reste 10% des rayonnements UVA et UVB incidents respectivement.

Les mesures d'intensités lumineuses obtenues par le spectroradiomètre immergeable, et en particulier celles pour les UV auxquels certaines molécules sont sensibles, montrent que la zone disponible à la photodégradation des micropolluants diminuent fortement dans les 10 premiers centimètres, puis plus lentement jusqu'à 30 à 40 premiers centimètres de la colonne d'eau. Au-delà, l'intensité est très faible. Les rayons UVA semblent atténués sur une plus courte distance que les rayons UV-B.

5.3.2. Variations journalières et saisonnières

Les variations journalières de l'intensité lumineuse incidente et celle transmise à 10 cm de profondeur sont représentées Figure 16, ceci pour chacune des deux campagnes de mars et de juillet 2015. Concernant le rayon incident, l'intensité maximale observée est deux fois plus importante au mois de juillet par rapport à celle du mois de mars. En revanche, à 10 cm de profondeur, les intensités maximales observées en mars et en juillet sont similaires. Cette atténuation lumineuse pourrait s'expliquer par la composition physico-chimique de l'eau (Cf. Annexe 3), contenant en particulier une concentration en chlorophylle A deux fois plus importante au mois de juillet, dont on sait le rôle d'atténuation de la lumière.

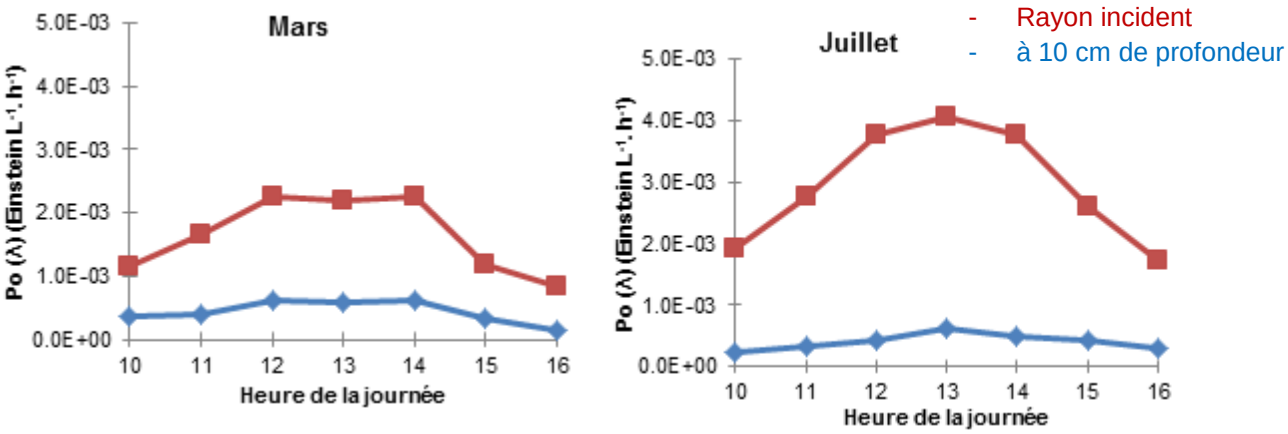


Figure 16 : Evolution de l'intensité lumineuse incidente (rouge) et à 10 cm de profondeur dans le bassin de la ZRV (bleu) au cours d'une journée ensoleillée du mois de mars et de juillet, entre 10h et 16h.

Les rayonnements UV-A et UV-B sont les principaux initiateurs des mécanismes de photodégradation de certains micropolluants organiques. Aussi, la Figure 17 présente les atténuations lumineuses des rayonnements UV-A et UV-B au cours d'une journée d'hiver (mars 2015) et d'une journée d'été (juillet 2015), sous la forme du critère $z_{10\%}$. L'évolution de la $z_{10\%}$ du rayonnement visible n'est pas présentée puisque l'absorption des photons est négligeable pour les longueurs d'ondes supérieures à 400 nm.

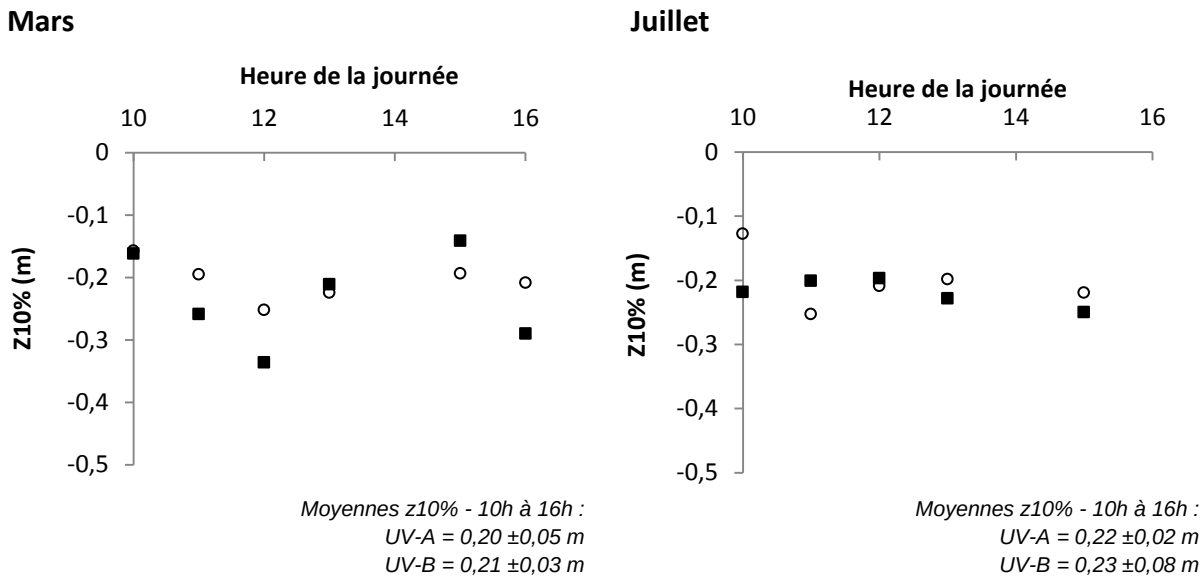


Figure 17 : Evolution de la profondeur à laquelle 90% de l'intensité lumineuse incidente est atténuée (z10% en m) au cours d'une journée de la campagne de mars et de juillet 2015 pour les rayons UV-A (carré noir) et UV-B (rond blanc), entre 10h et 16h.

Sur le créneau horaire 10h - 16h, les valeurs prises par $z_{10\%}$ sont comprises entre 20 et 30 cm pour mars et juillet indifféremment, et, sont similaires pour les UV-A et les UV-B. Cela confirme que les variations d'intensité lumineuse observées au cours de la journée influencent peu la valeur de $z_{10\%}$. On en déduit également que la plus forte intensité lumineuse observée au mois de juillet est compensée par une atténuation du fait de la composition physico-chimique de l'eau (détails en Annexe 3), en raison notamment de la concentration en chlorophylle A et de l'aromaticité du carbone organique plus élevées en juillet (du fait d'une plus forte abondance de phytoplancton), ce qui induit une plus grande absorption du rayonnement UV (Andreozzi et al., 2002). A titre d'exemple, Arts et al.

(2000) avaient obtenu pour un lac, des $z_{10\%}$ compris entre 20 et 40 cm pour les UV-B et A respectivement. **On en déduit que les rayons UV-A sont plus sensibles à une atténuation par la présence de MES ou phytoplancton que les rayons UV-B.**

6. Suivi des photoréacteurs

Cette partie présente les résultats obtenus à l'issue des calculs présentés au paragraphe 4.6 et des photoréacteurs immergés décrits au paragraphe 4.1. On rappelle que les cinétiques ont été mesurées dans un bassin d'eau usée traitée, à 3 profondeurs (-10, -30 et -50 cm), à 2 périodes de l'année (en hiver 09-16 mars 2015, et en été 06-21 juillet 2015). La question de la génération de produits de dégradation est également abordée.

Les temps de demi-vie ont été déterminés de manière robuste, en été et en hiver ainsi qu'aux différentes profondeurs pour 23 micropolluants. Les résultats sont donc présentés et discutés pour ces 23 micropolluants dans les parties 6.1 et 6.2. Des résultats complémentaires de temps de demi-vie sont présentés séparément :

- Dans la partie 6.3, pour 5 produits de dégradation (3,4-dichloroaniline, acétylsulfaméthoxazole, carbamazépine-EP, déisopropylatrazine, déséthylatrazine) dont la méthode de dopage a différé lors des 2 campagnes (Mathon, 2016) ;
- En Annexe 4 pour 16 autres micropolluants. En effet, certaines concentrations ont été biaisées à cause de difficultés analytiques (Cf. une des séries d'échantillons été, hiver, ou pour la profondeur de 10 cm), et les valeurs de temps de demi-vie obtenues ne permettent pas d'étudier l'influence de la profondeur ou de la saison.

Enfin, notons que nous n'avons pas mesuré de dégradation significative (<10%) dans les photoréacteurs « témoin », ce qui exclut la présence d'un autre mécanisme d'élimination des micropolluants organiques autre que la photodégradation.

6.1. Comparaison des temps de demi-vie ($t_{1/2}$) mesurés en été et en hiver

Le Tableau 2 présente les résultats de temps de demi-vie de 23 micropolluants, pour l'été et pour l'hiver, et obtenus à 10 centimètres de profondeur. C'est en effet la zone la plus efficace pour la photodégradation.

En hiver, la photodégradation directe a été significativement plus faible (test de Wilcoxon $\alpha<0,05$; p-value =0,00473) qu'en été (2,5 fois plus faible en moyenne), ceci en raison de la plus faible intensité lumineuse moyenne (630 $W.m^{-2}$ vs. 860 $W.m^{-2}$ en été). Cependant, la photodégradation directe+indirecte n'a pas été différente (test de Wilcoxon $\alpha<0,05$; p-value=0,1578) entre les 2 saisons. En effet, les conditions hivernales, et en particulier la concentration en nitrates plus élevée l'hiver (8 mg $N.L^{-1}$ vs. 2,8 mg $N.L^{-1}$ l'été) a certainement intensifié la génération de radicaux hydroxyles l'hiver, et donc la photodégradation indirecte, qui a compensé la plus faible intensité lumineuse observée. Cette observation confirme les résultats de Shankar et al. (2008) pour le diuron et ceux d'Andreozzi et al. (2003) pour le propranolol.

Tableau 2 : Classification des 23 micropolluants selon leurs temps de demi-vies ($t_{1/2}$) obtenus par photodégradation directe et directe + indirecte durant les campagnes d'hiver et d'été, et valeurs trouvées dans la littérature

Micropolluant	**Hiver**				**Eté**			
	Directe ($t_{1/2}$ en h)	Indirecte + directe ($t_{1/2}$ en h)	Classement issu de la littérature *	Classement pour cette étude	Directe ($t_{1/2}$ en h)	Indirecte + directe ($t_{1/2}$ en h)	Classement issu de la littérature *	Classement pour cette étude
Kétoprofène	0,7	0,7	PI	++	1,4	1,5	PI	++
Acide fénofibrique	0,7	1,0	PI	++	2,5	3,1	PI	++
Métronidazole	4,8	6,0	PI	++	2,8	3,2	PI	++
Diclofénac	4,3	3,4	++	++	2,8	3,3	++	++
Propranolol	90,0	32,4	+	+	25,1	7,4	+	++
Sulfaméthoxazole	31,7	37,3	PI	+	15,6	45,1	PI	+
Acébutolol	123	62,4	PI	+	73,7	23,8	PI	+
Isoproturon	277	41,3	++	+	105	47,2	++	+
Théophylline	154	57,8	PI	+	126	66,0	PI	+
Triméthoprime	135	61,9	PI	+	84,5	87,7	PI	-
Carbamazépine	115	47,5	-	+	95,0	80,6	-	-
Erythromycine	19,7	102	PI	-	37,7	31,9	PI	+
Diuron	495	93,7	-	-	119	105	-	-
Cyclophosphamide	111	110	PI	-	83,5	88,9	PI	-
Diazépam	433	150	+	-	115	141	+	-
Clindamycine	182	157	PI	-	88,9	31,9	PI	+
Simazine	117	173	-	-	130	223	-	-
Sotalol	30,0	80,7	PI	-	85,6	32,4	PI	+
Métoprolol	245	239	-	-	84,5	20,9	-	+
Aténolol	22,1	277	-	-	92,4	57,8	-	+
Atrazine	288	385	PI	-	150	330	PI	-
Diméthoate	990	495	PI	-	95,0	187	PI	-
Clarithromycine	105	94,7	PI	-	73,7	36,7	PI	+

Significations des codes : (++) Temps de demi-vie de moins d'1 jour d'ensoleillement (< 9 h en hiver, et < 11 h en été) ; (+) Temps de demi-vie compris entre 1 et 7 jours d'ensoleillement (9 h – 63 h en hiver, et 11 h – 77 h pour l'été); (-) Temps de demi-vie supérieurs à 7 jours d'ensoleillement (> 63 h pour l'hiver, et 77 h pour l'été) ; PI: pas d'information disponible.

* : Mathon et al., 2016

Fort de l'expérience de la classification réalisée en 2015 sur la base de la photodégradation directe (Mathon et al., 2015), nous avons élaboré une nouvelle classification basée cette fois sur les temps de demi-vie de photodégradation directe+indirecte, dont les conditions sont plus proches de celles rencontrées dans l'environnement. Présenté Tableau 2, ce classement a été utilisé pour évaluer la photodégradabilité des 23 micropolluants étudiés dans cette partie. Les trois groupes définis sont :

- **Groupe 1** « Rapidement photodégradable », c'est à dire les micropollutants dont le temps de demi-vie est inférieur à une journée d'ensoleillement (< 9 h en hiver, et < 11 h en été). Il s'agit du kétoprofène, acide fénofibrique, métronidazole et diclofénac ;
- **Groupe 2** « Moyennement photodégradables », dont le temps de demi-vie est compris entre 1 et 7 jours d'ensoleillement (9 h – 63 h en hiver, et 11 h – 77 h pour l'été : sulfaméthoxazole, acébutolol, isoproturon et théophylline ;
- **Groupe 3** « Lentement photodégradables », dont le temps de demi-vie supérieurs à 7 jours d'ensoleillement (> 63 h pour l'hiver, et 77 h pour l'été) : diuron, cyclophosphamide, diazépam, simazine, atrazine et diméthoate.

La classification diffère selon la saison pour 9 micropolluants, qui se situent sur 2 groupes différents selon la saison, avec une photodégradation plus importante l'été pour 7 d'entre eux : propranolol (Moyen -> Rapide) ; érythromycine, clindamycine, sotalol, métoprolol, aténolol et clarithromycine (Lentement -> Moyennement). A contrario, triméthoprime et carbamazépine sont passés du groupe 2 au groupe 3 (Moyennement -> Lent), du fait qu'ils sont principalement sensibles à la voie indirecte.

Parmi les 23 micropolluants étudiés, seuls 9 étaient documentés dans la littérature. Le groupe que nous avons attribué (sur la base de la voie directe avec la littérature) est cohérent pour 6 micropolluants (diclofénac, propranolol, diuron, simazine, métoprolol et aténolol) en hiver, et pour 4 micropolluants en été (diclofénac, carbamazépine, diuron et simazine).

A partir de ces expériences sur site, nous avons donc obtenu des résultats fiables permettant d'évaluer les cinétiques de photodégradation directe et directe + indirecte (t1/2) pour 23 micropolluants. Ces observations démontrent, toutefois, qu'il est difficile de conclure sur une efficacité similaire valable pour toute une année, quelle que soit la saison. Cela dépend des conditions appliquées telles que l'intensité lumineuse et la concentration en nitrates par exemple. Pour dépasser cette limite, nous appliquons, dans la suite, la modélisation afin d'approfondir la compréhension et la prévision des processus de photodégradation directe et indirecte (Cf. partie 7).

6.2. Influence de la profondeur sur les temps de demi-vie ($t_{1/2}$)

L'atténuation de l'intensité des rayons UV-A et B est très importante dans les 20 premiers centimètres d'eau, jusqu'à 50 cm (Cf. 5.3). Pour évaluer l'influence sur les micropolluants, nous avons représenté les évolutions du logarithme de la concentration instantanée (MPt) sur la concentration initiale (MP0), notée Ln [MPt / MP0], en fonction du temps (Figure 18), ceci pour 3 exemples de micropolluants (diclofénac, propranolol et diuron) et pour 3 profondeurs (10, 30 et 50 cm), en été et en hiver. L'élimination maximale est observée pour la profondeur d'immersion de 10 cm, alors que les éliminations sont plus faibles à 30 et 50 cm.

Pour le diclofénac, le temps de demi-vie de la photodégradation directe est plus élevé de 80% à 30 cm, comparé à 10 cm (86% pour directe + indirecte). Pour le propranolol, le temps de demi-vie de la photodégradation directe est plus élevé de 45% à 30 cm, comparé à 10 cm (71% pour directe + indirecte). Pour le diuron, le temps de demi-vie de la photodégradation directe est plus élevé de 71% à 30 cm, comparé à 10 cm (35% pour directe + indirecte).

Lors du passage de 30 à 50 cm de profondeur, les temps de demi-vie augmentent également, de 17% pour diclofénac et 40% pour propranolol. Seul le diuron semble mieux éliminé à 50 cm de profondeur.

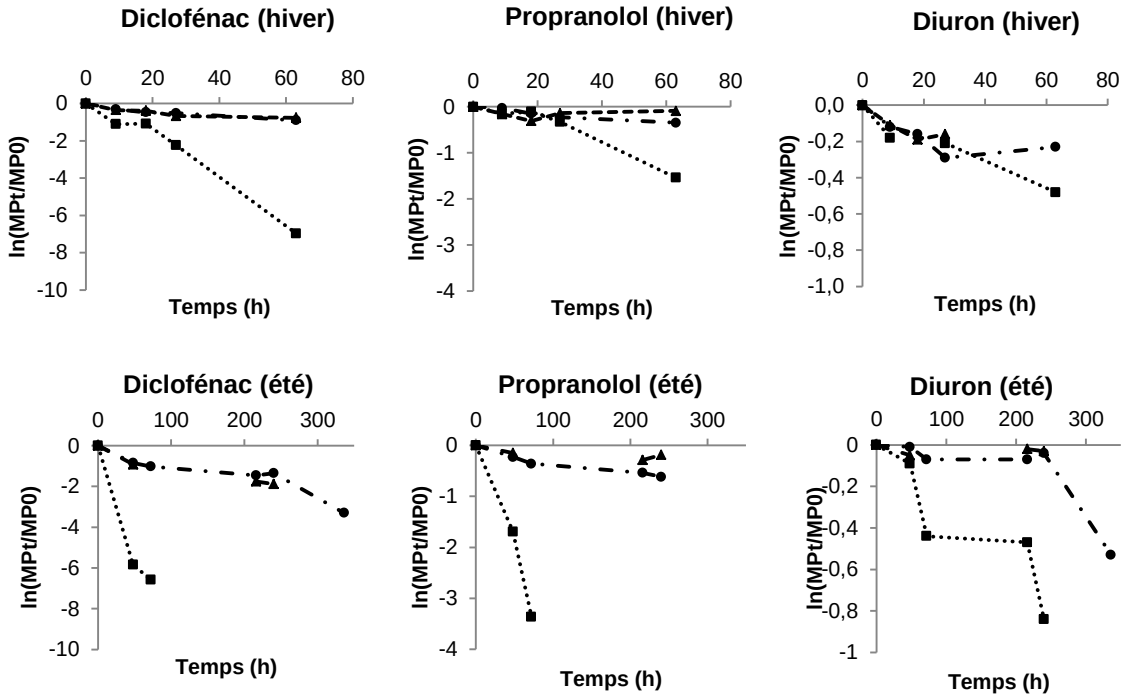


Figure 18 : Photodégradation Directe + Indirecte pour diclofénac, propranolol et diuron à 10 cm (■), 30 cm (●) et 50 cm (▲) pendant l'hiver (haut) et l'été (bas)

L'examen des 23 micropolluants montre également une plus forte photodégradation à 10 cm, par comparaison à 30 cm. En effet, pendant l'hiver, les temps de demi-vie de la photodégradation directe sont plus élevés de 30% en moyenne à 30 cm par rapport à ceux mesurés à 10 cm (18% pour directe + indirecte) ; en été, les temps de demi-vie de la photodégradation directe sont plus élevés de 57% en moyenne à 30 cm par rapport à ceux mesurés à 10 cm (69% pour directe + indirecte).

En été comme en hiver, les temps de demi-vie de la photodégradation directe son similaires à 30 et 50 cm. Au contraire, les temps de demi-vie de la photodégradation directe + indirecte sont plus élevés de 20% en moyenne à 50 cm par rapport à ceux mesurés à 30 cm. Y compris à de très faibles intensités lumineuses, à 30 voire 50 cm, la photodégradation se déroule sans toutefois être très efficace.

6.3. Produits de dégradation

Dans cette partie, nous étudions le devenir de 5 produits de dégradation connus pour être générés à partir de l'atrazine, du sulfaméthoxazole, de la carbamazépine ou du diuron.

Le Tableau 3 présente les temps de demi-vie par photodégradation directe et indirecte lors de la campagne d'hiver, où ces substances avaient été dopées afin d'évaluer leur capacité à se photodégrader. Nous n'avons pas réalisé cette étude lors de la campagne d'été. La Figure 20 présente l'évolution des concentrations au cours de la campagne d'été, où seules les molécules mères avaient été dopées.

On observe que l'atrazine se photodégrade au maximum à 36 % en déséthylatrazine (DEA) et 37 % en désysopropylatrazine (DIA) par photodégradation directe + indirecte, et à 16 % en DEA et 14 % en DIA par photodégradation directe. Ces deux molécules sont donc des produits majeurs de photodégradation de l'atrazine (concentrations maximum de 400 $ng.L^{-1}$ pour l'atrazine, DEA et DIA respectivement), et le maximum est atteint au 10e jour d'exposition, pour ensuite diminuer. Mais, ces 2 produits de dégradation sont photodégradés lentement, ce qui confirme que la photodégradation ne semble donc pas être une voie d'élimination efficace pour l'atrazine et ses 2 produits de dégradation majeurs.

Le sulfaméthoxazole et la carbamazépine, classés comme moyennement photodégradables, ont généré des produits de dégradation (acétylsulfaméthoxazole et carbamazépine-EP) plus lentement photodégradables (i.e. persistants) que les molécules mères. L'acétylsulfaméthoxazole est faiblement formé par voie directe + indirecte (concentration maximum mesurée de 80 $ng.L^{-1}$, vs. 8000 $ng.L^{-1}$ pour la molécule parent sulfaméthoxazole), et de manière encore plus marginale par voie directe seule (8 $ng.L^{-1}$). Cette molécule n'est donc pas un produit majeur de photodégradation du sulfaméthoxazole (i.e. concentration > 10% de la molécule parent). La carbamazépine-EP est formée principalement par voie directe (Cf. formation au 3e jour d'exposition), et elle représente 6 à 7% de la carbamazépine disparue.

Le diuron classé lentement photodégradable, a généré le produit de dégradation 3,4-dichloronailine (DCA) à hauteur de 11 % de la concentration en diuron, en 2 jours (concentration mesurée de 100 $ng.L^{-1}$) par photodégradation directe + indirecte. C'est donc un produit de dégradation majeur du diuron. Il disparait ensuite (moyennement photodégradable) car il semble plus photodégradable que la molécule mère. Même si la photodégradation n'apparait pas très efficace pour éliminer le diuron, elle génère un produit de dégradation sensible à l'intensité lumineuse.

Tableau 3 : Temps de demi-vie de 4 molécules mères et de leurs 5 produits de dégradation associés, et classification selon la photodégradation directe et indirecte

Micropolluant	**Hiver**		**Eté**	
Molécule mère / Produit de dégradation	**$t_{1/2}$ directe (h)**	**$t_{1/2}$ directe +indirecte (h)**	**$t_{1/2}$ directe (h)**	**$t_{1/2}$ directe +indirecte (h)**
Atrazine	288	385	150	330
Déséthylatrazine (DEA)	-	990	-	-
Désysopropylatrazine (DIA)	-	533	-	-
Sulfaméthoxazole	31,7	37,3	15,6	45,1
Acétylsulfaméthoxazole	133	113	-	-
Carbamazépine	115	47,5	95,0	80,6
Carbamazépine-EP	150	95,0	-	-
Diuron	495	93,7	119	105
3,4-dichloroaniline (DCA)	-	30,4	-	-

*- = Pas d'Information
(++) Temps de demi-vie de moins d'une journée d'ensoleillement (< 9 h en hiver, et < 11 h en été)
(+)Temps de demi-vie compris entre 1 et 7 jours d'ensoleillement (9 h – 63 h en hiver, et 11 h – 77 h pour l'été)
(-)Temps de demi-vie supérieurs à 7 jours d'ensoleillement (> 63 h pour l'hiver, et 77 h pour l'été)

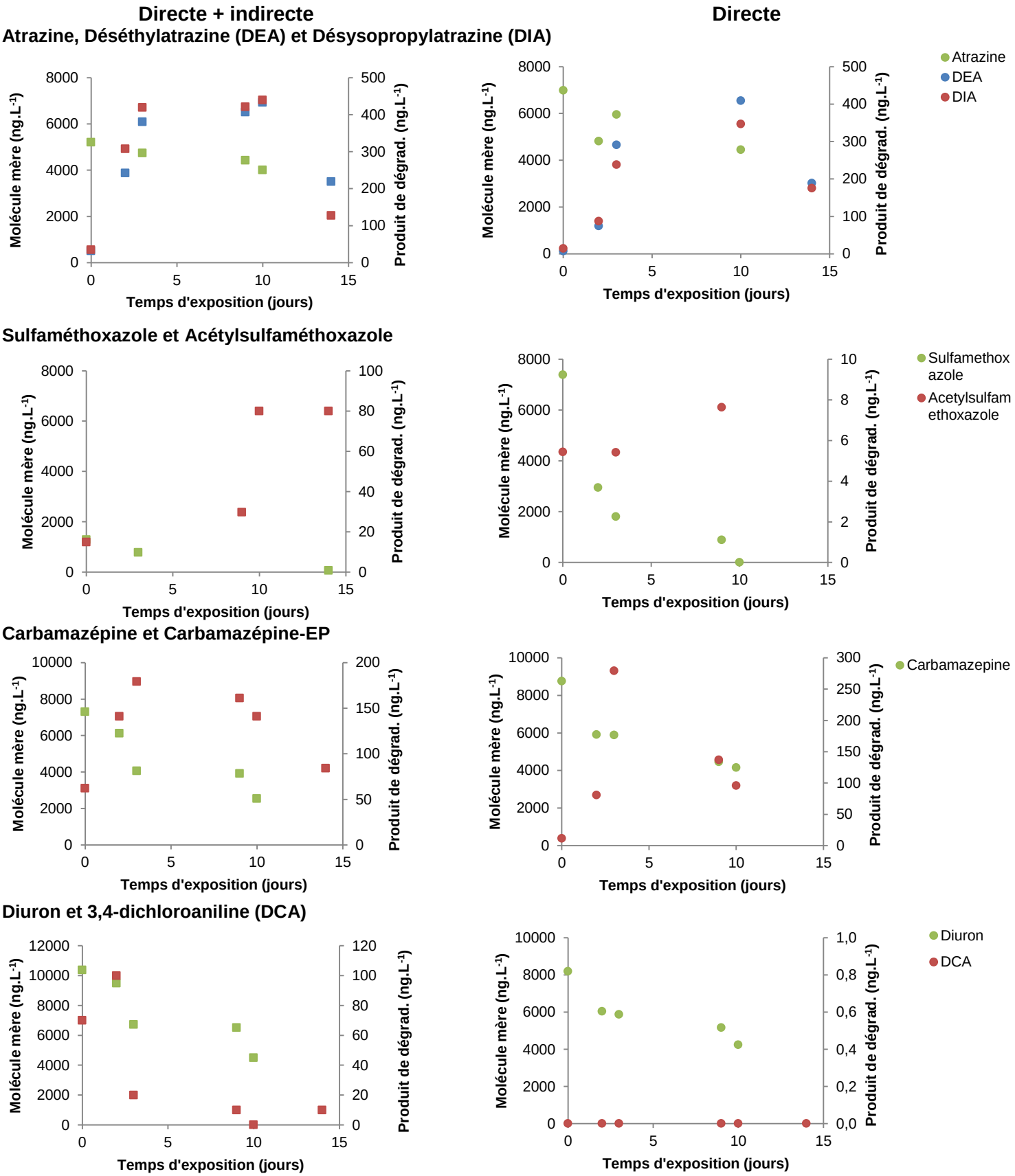


Figure 19 : Evolution de la concentration d'une sélection de micropolluants (vert) et des produits de

dégradation (rouge et bleu), sous photodégradation directe + indirecte (à gauche) et sous photodégradation directe (à droite) lors de la campagne d'été

7. Modélisation

7.1. Elaboration du modèle numérique

Dans ce travail, nous avons modélisé le comportement de micropolluants organiques à partir de l'intensité lumineuse arrivant au milieu aquatique. Nous nous sommes inspirés d'équations de la littérature qui prédisent la formation d'ions radicalaires (radicaux hydroxyles, radicaux carbonates et état triplet excité de la matière organique) dans les lacs par photodégradation indirecte à partir de paramètres majeurs (NO_3^-, NO_2^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, COD) et de l'intensité lumineuse (Minella et al., 2013, 2011 ; Fabbri et al., 2015). La dégradation attribuée à l'oxygène singulet ($^1O_2$) est négligeable car la concentration en carbone organique est inférieure à 20 mgC.L^{-1} (Haag et Hoigné, 1986).

La Figure 20 présente la structure du modèle mis en place, et dénommé **MIP-PHOTODEG**. Ainsi, à partir du flux de photon du rayonnement solaire mesuré à la surface et à différentes profondeurs du bassin et de la composition physico-chimique de l'eau, ce modèle vise à déterminer les concentrations des espèces réactives responsables de la photodégradation indirecte : $OH^\bullet$, $CO_3^{-\bullet}$ et $^3CDOM^*$. Le modèle permet ensuite de prédire les réactions cinétiques des micropolluants avec ces espèces ($OH^\bullet$, $CO_3^{-\bullet}$ et $^3CDOM^*$) et les cinétiques de photodégradation directe afin d'obtenir un rendement d'élimination. Le modèle calcule la vitesse totale d'élimination d'un micropolluant notée R_{tot}, exprimée en mol.L^{-1}.h^{-1}.

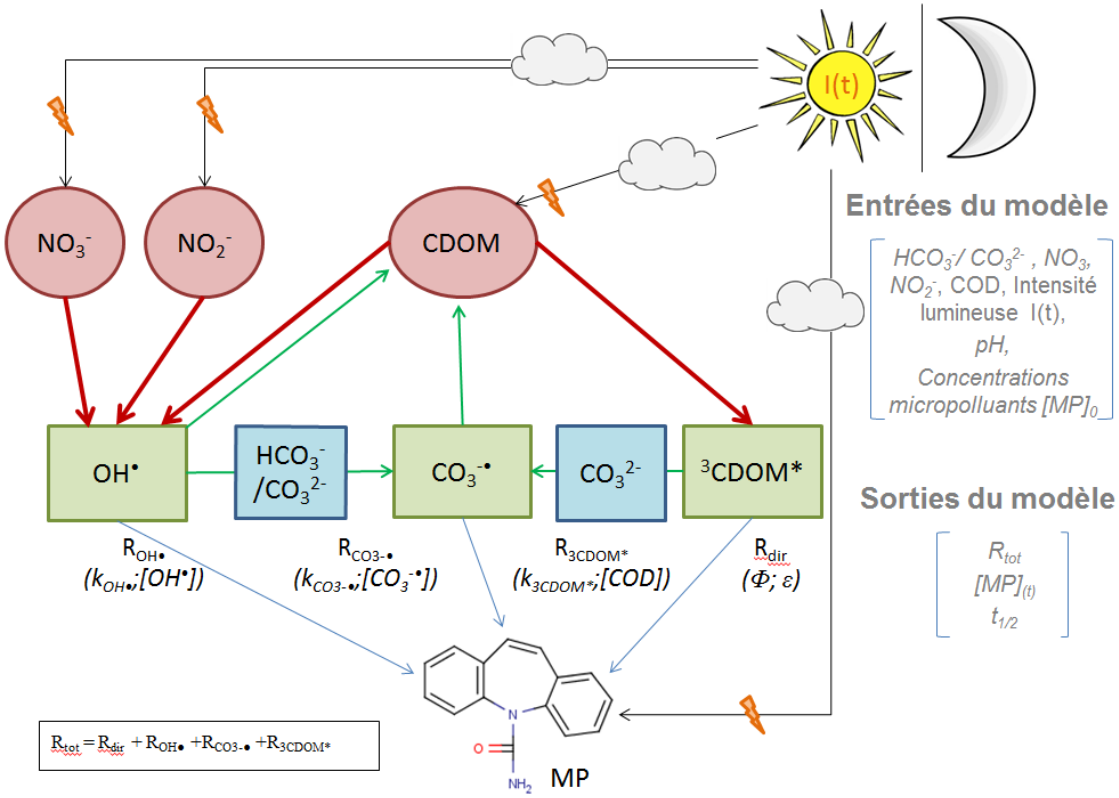


Figure 20 : Schéma décrivant la modélisation de l'élimination d'un micropolluant par photodégradation directe et indirecte. Les flèches rouges représentent la formation des espèces intermédiaires responsables de la photodégradation indirecte, les flèches bleues représentent la réaction des espèces intermédiaires avec le micropolluant, et les flèches vertes représentent la consommation des espèces intermédiaires par d'autres espèces chimiques présentes dans les eaux usées. Les

indications entre parenthèses sont les paramètres impliqués dans le modèle ; les indications entre crochets indiquent les informations à fournir au modèle (entrées) ou calculées (sorties)

Pour réaliser les simulations, il est nécessaire de fournir les valeurs de différents paramètres et conditions de fonctionnement :

- L'intensité lumineuse est aussi une donnée d'entrée dans le modèle. Elle prend en compte le cycle jour/nuit, ainsi que les différentes variations climatiques rencontrées au cours des campagnes expérimentales (Cf. pyranomètre) ;
- Le rendement quantique (Φ) et le coefficient d'extinction molaire (ε) pour la photodégradation directe ;
- les constantes cinétiques de réactions du second ordre avec les espèces $OH^{\bullet}$, $CO_3^{-\bullet}$ et ^{3}CDOM* pour la photodégradation indirecte.

Nous avons étudié plus spécifiquement 23 des micropolluants choisis en raison des constantes cinétiques déterminées de manière la plus fiable (Cf. paragraphe 6).

Pour la réaction avec $OH^{\bullet}$, les constantes cinétiques de réaction du second ordre ($k_{OH^{\bullet}}$) sont bien renseignées dans la littérature car cette voie d'élimination est utilisée dans d'autres processus tels que les procédés d'oxydation avancée. Nous avons ainsi recensé des constantes pour cette voie d'élimination pour les 23 micropolluants étudiés. **Pour les autres intermédiaires, les informations trouvées dans la littérature sont moins nombreuses qu'avec $OH^{\bullet}$**. Pour la réaction avec $CO_3^{-\bullet}$, nous avons compilé 13/23 des constantes cinétiques de réaction du second ordre ($k_{p,CO3}$). Pour les données manquantes, nous avons utilisé une valeur de $1{,}0.10^7$ $M^{-1}.s^{-1}$. Cette valeur a été choisie arbitrairement et elle est d'un ordre de grandeur le plus proche possible de la gamme des constantes $k_{p,CO3}$ trouvées dans la littérature (entre $1{,}3.10^6$ $M^{-1}.s^{-1}$ et $3{,}9.10^8$ $M^{-1}.s^{-1}$). Enfin, pour la réaction avec ^{3}CDOM*, les informations de la littérature sont rares. Ainsi, nous avons compilé seulement 3/23 des constantes cinétiques de réaction du second ordre ($k_{P,CDOM}$). Les trois constantes étaient de l'ordre de grandeur de 10^9 $M^{-1}.s^{-1}$, c'est pourquoi nous avons décidé de compléter les données manquantes par une valeur de $1{,}0.10^9$ $M^{-1}.s^{-1}$.

7.2. Calage

Le modèle MIP-PHOTODEG élaboré dans ce travail (présenté Figure 20) prédit d'abord la formation des espèces chimiques responsables de la photodégradation indirecte (OH•, CO3-• and 3CDOM*) à partir de l'intensité lumineuse instantanée. Puis, il calcule les vitesses de disparition de chaque micropolluant à partir des constantes cinétiques de chaque voie de photodégradation indirecte ($k_{OH\bullet}$, $k_{CO3-\bullet}$, k_{3CDOM*}) ou de la voie directe (Φ, ε). Les valeurs de ces paramètres sont prises dans la littérature lorsqu'une valeur est disponible, ou bien elles sont calées. Le paramétrage obtenu dans ce travail est fourni en Annexe 5.

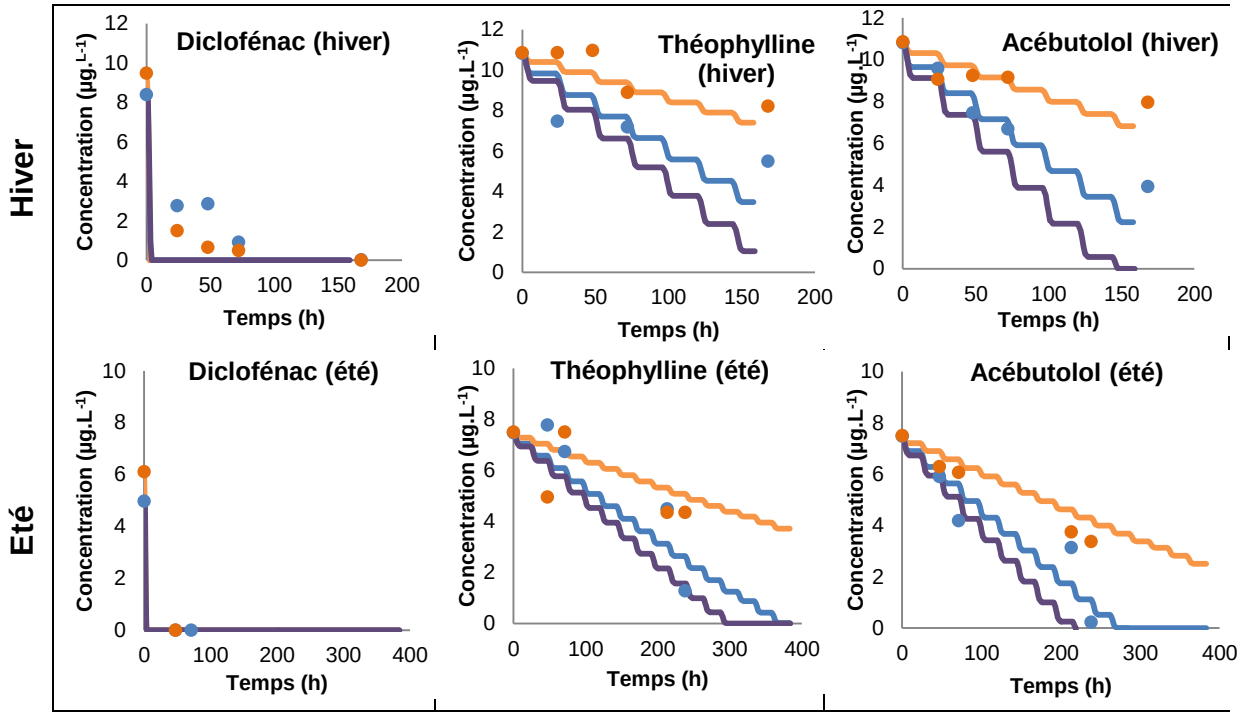
La Figure 21 présente les résultats simulés et mesurés pour 6 micropolluants (diclofénac, théophylline, acébutolol, clindamycine, diuron, aténolol) en été et en hiver. L'évolution sous forme de « marches d'escalier » provient de la prise en compte d'une intensité lumineuse nulle pour la période nocturne. On observe que pour la théophylline et l'acébutolol (micropolluants moyennement photodégradables) mais aussi pour le diuron, la clindamycine et l'aténolol (micropollutants lentement photodégradables), le modèle prévoit des concentrations concordantes avec les valeurs mesurées dans les photoréacteurs en hiver et en été pour la photodégradation directe. Cependant, les concentrations pour la photodégradation indirecte semblent plus faibles que les valeurs mesurées

(Figure 21, courbe en violet). Une raison possible est que le modèle sous-estime la quantité de radicaux piégés du fait de la composition physico-chimique de l'eau. Le modèle nécessite donc un calage. En revanche, pour le diclofénac (micropolluant rapidement photodégradable), nous observons une élimination très rapide, dans les 48 heures d'exposition. Le modèle simule une élimination rapide, mais il prévoit une vitesse de disparition plus rapide que celle que l'on observe avec les concentrations mesurées.

Ainsi, pour la photodégradation directe durant la campagne d'été et d'hiver, les $t_{1/2}$ obtenus par simulation et mesurés expérimentalement ne sont pas significativement différents pour les 23 micropolluants étudiés (différence relative moyenne de 19 % en hiver, et 9 % en été). Le modèle mis en place semble donc fiable pour prédire la photodégradation lorsque la voie directe est prédominante.

En revanche, les différences sont importantes entre concentrations simulées et mesurées pour la photodégradation directe + indirecte (43 % en moyenne campagne d'hiver) car le modèle prévoit une photodégradation indirecte plus importante que celle observée expérimentalement, avec en particulier un piégeage insuffisant des radicaux hydroxyles.

Pour améliorer les prévisions du modèle dans le cas de la photodégradation directe+indirecte, nous avons augmenté la quantité de radicaux hydroxyles piégés par l'effluent d'un facteur 20 pour les micropolluants étudiés (même valeur en été et en hiver). Une fois la modification faite, on observe que les concentrations simulées sont plus proches des valeurs mesurées (trait continu bleu de la Figure 21).



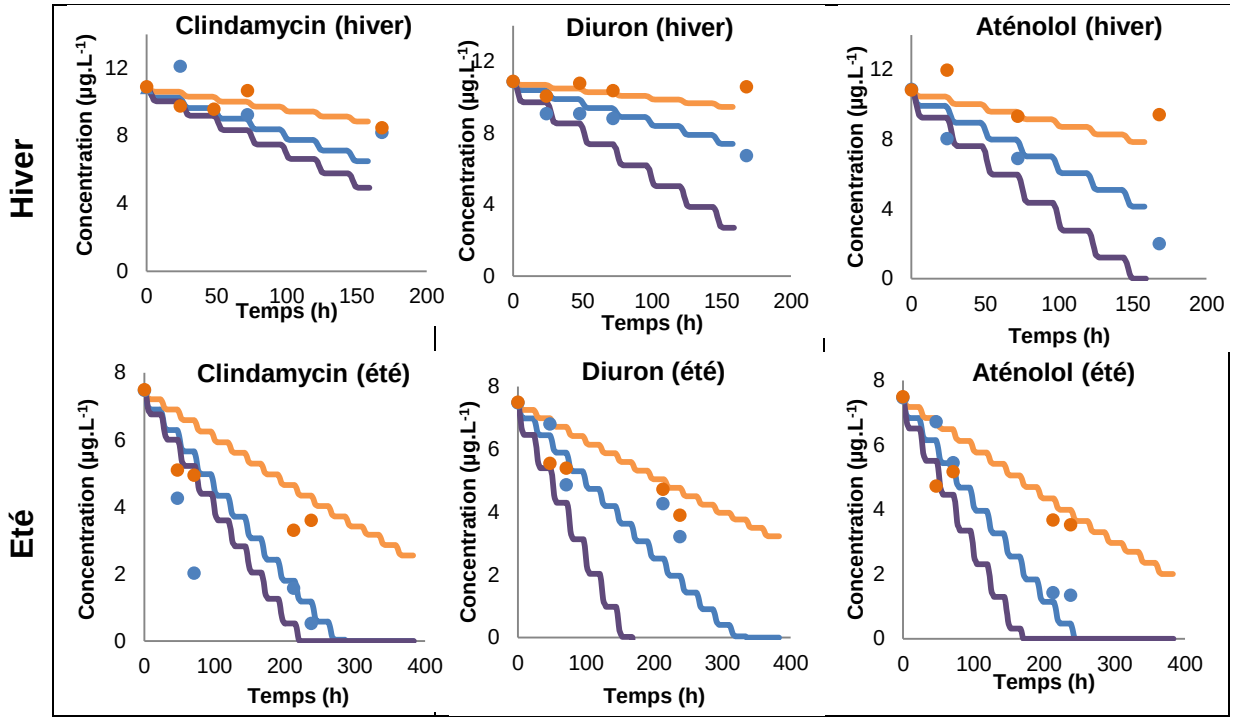


Figure 21 : Concentrations simulées (trait continu) et mesurées (rond) sous photodégradation directe (orange) et directe + indirecte (bleue) à -10 cm, avant calage (violet) et après calage (bleu), en été et en hiver. Cas du diclofénac, de la théophylline, de l'acébutolol, du diuron, de la clindamycine et de l'aténolol

Les différences relatives [($t_{1/2}$ mesurée – $t_{1/2}$ simulée) / $t_{1/2}$ simulée] ont été calculées pour chaque micropolluant. Pour la photodégradation directe en hiver, la différence relative est comprise entre -65% et + 140% (19% en moyenne), sauf pour le diclofénac (378% caractérisé par des $t_{1/2}$ de 0,9 h et 4,3 h pour les valeurs simulées et mesurées respectivement). Pour la photodégradation directe en été, la différence relative a été comprise entre + 87% et -87% (9% en moyenne). **Une telle différence témoigne que le modèle est calé.** Pour la photodégradation directe+indirecte, les différences relatives ont été comprises entre -70% et + 728% (42% en moyenne) pour l'hiver ; et entre -80% et + 265% (18% en moyenne) pour l'été. **Les valeurs simulées sont proches des valeurs mesurées sauf pour métoprolol, sotalol et simazine.**

7.3. Application du modèle

Dans la suite de l'étude, le modèle MIP-PHOTODEG a été utilisé pour aller plus loin sur les processus de la voie indirecte, et déterminer ainsi les contributions respectives de chacune des réactions d'oxydation par les radicaux hydroxyles ($OH^{\bullet}$), carbonyles ($CO_3^{-\bullet}$), ou l'état triple excité de la matière organique ($^3CDOM^*$), par comparaison à la contribution de la voie directe. Les résultats de rendements, et la contribution de chaque processus, sont présentés Figure 22, pour l'hiver et l'été. Il s'agit des résultats simulés après 7 jours d'exposition à la lumière solaire, à 10 cm d'immersion (après calage du modèle).

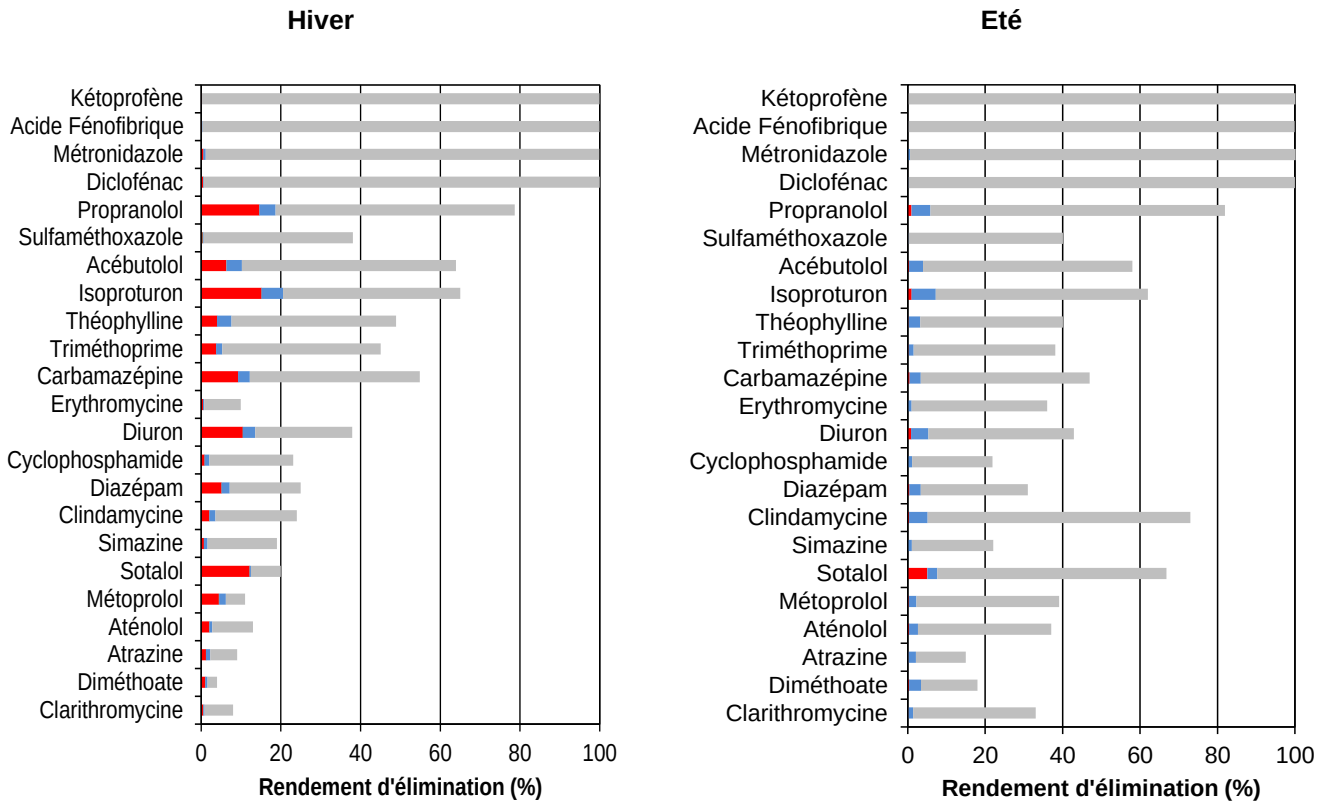


Figure 22 : Contributions de chaque voies de photodégradation - voie directe (●), ou indirecte via $OH^{\bullet}$ (●), $CO_3^{-\bullet}$ (●) négligeable et 3CDOM (●) – à l'élimination des 23 micropolluants, en hiver et en été, après 7 jours d'exposition et à -10 cm selon valeurs simulées (après calage du modèle)*

Après décomposition des valeurs de rendements entre chaque voie indirecte et la voie directe, nous observons que l'élimination des micropolluants étudiés s'explique majoritairement par la voie directe, en été comme en hiver. En hiver, la contribution de la voie radicalaire ($OH^{\bullet}$) est plus élevée qu'en été, certainement en raison d'une concentration plus élevée en nitrates. Au contraire, en été, la contribution attribuée à $^3CDOM^*$ est plus élevée qu'en hiver, certainement en raison d'une différence de nature de matière organique, plus aromatique en été ($SUVA_{254\ nm}$ = 3,01 en été contre 1,72 en hiver), donc avec une plus grande aptitude à capter les UV pour produire un été triple excité de la matière organique. On note en revanche que la voie indirecte attribuée au radical carbonyle semble négligeable.

Nous déduisons du modèle que les micropolluants organiques « rapidement photodégradables » (Cf. 6.1) sont essentiellement éliminés par voie directe (99%). Seul le propranolol classé « moyennement photodégradable » en hiver, est éliminés par voie directe à 93%. Pour les micropolluants « moyennement photodégradables », la voie directe reste majoritaire. Elle représente 88 à 99% de l'élimination. L'action des radicaux hydroxyles ou de l'état triple excité de la matière organique représente 0,5 à 10% de l'élimination. Pour les micropolluants classés « moyennement photodégradables » en hiver (i.e. carbamazépine, isoproturon, métoprolol, théophylline, triméthoprime, sulfaméthoxazole, acébutolol), la photodégradation directe est prédominante et représente 44 à 98% de l'élimination. L'action de l'état triple excité de la matière organique représente 0,5 à 16% de l'élimination ; celle des radicaux hydroxyles 1 à 41%. Pour les micropolluants « lentement photodégradables », la voie directe reste prédominante en été. Elle représente 81 à 96% de l'élimination. L'action des radicaux hydroxyles représente 0,2 à 2%, tandis que l'action de l'état triple excité de la matière organique représente 3 à 17% de l'élimination. En hiver, la voie directe reste

prédominante (61 à 92% de l'élimination) pour la clarithromycine, l'érythromycine, la simazine, le diuron, le diazépam, la clindamycine, le métoprolol, l'aténolol, l'atrazine, le diméthoate et le cyclophosphamide. La contribution de la photodégradation directe semble moins importante pour le sotalol (38%) qui est éliminé principalement par les radicaux hydroxyles (61%).

Les micropolluants rapidement photodégradables sont vraisemblablement les plus sensibles à la photodégradation directe. La composition chimique de l'effluent influence la dégradation des micropolluants dont l'élimination est pilotée par la photodégradation indirecte. C'est par exemple le cas du sotalol dont la dégradation s'explique par les radicaux hydroxyles, et dont la classification passe de moyennement photodégradable en été, à lentement photodégradable en hiver. La dégradation est plus faible en hiver car les radicaux hydroxyles sont consommés par l'effluent.

8. Conclusions et perspectives

Ce travail a permis de documenter les **temps de demi-vie de photodégradation directe et indirecte de 23 micropolluants organiques** pharmaceutiques et phytosanitaires en présence de lumière solaire, à différentes profondeurs. Il a également permis de **déterminer la voie majoritaire de photodégradation**, en été et en hiver. 16 autres micropolluants ont été documentés de manière partielle.

Ce travail a d'abord conclu que les molécules sont soumises à la **photodégradation dans les 10, voire 30 premiers centimètres de la colonne d'eau.** En complément, nous avons montré que la photodégradation a été intense au mois de **juillet** pour l'ensemble des micropolluants étudiés (la moitié de la quantité initiale de micropolluant disparait entre 3 et 18 jours selon la molécule), à l'exception du diazépam. En revanche, la photodégradation a été plus faible durant le mois de **mars** pour l'ensemble des micropolluants étudiés à l'exception du diclofénac et du propranolol. Nous avons établi une **classification sur la base de la photodégradation directe+indirecte**. Elle est composée de 3 groupes (rapide, moyen, lent). Nous avons également documenté le comportement de certains produits de photodégradation connus : l'atrazine, le sulfaméthoxazole et la carbamazépine génèrent des **molécules plus lentement photodégradables (i.e. persistants) que les molécules mères.**

Nous avons enfin élaboré et éprouvé un **modèle numérique simulant la photodégradation des micropolluants organiques en prenant en compte la variation de l'intensité lumineuse selon la saison, l'heure de la journée et les conditions météorologiques.** Ce modèle a été testé et validé sur les données issues des expériences en photoréacteurs. Certaines constantes cinétiques d'élimination associées à la photodégradation indirecte n'étaient pas disponibles dans la littérature (pour $CO_3^{-\bullet}$ et ^{3}CDOM*) et ont été déterminées par calage. Ce modèle fournit les contributions respectives de chacune des réactions de la voie indirecte, oxydation par les radicaux hydroxyles ($OH^\bullet$) ou carbonyles ($CO_3^{-\bullet}$), ou par l'état triple excité de la matière organique ($^3CDOM^*$).

Ce travail a permis d'évaluer la capacité de la photodégradation solaire à éliminer des micropolluants organiques réfractaires au traitement secondaire, et de connaitre les conditions nécessaires pour rendre ce processus efficace. A l'avenir, nous pourrons donc commenter avec plus de précision les performances d'élimination des micropolluants organiques en ZRV avec lame d'eau permanente.

Les perspectives de ce travail consistent à établir un lien entre les performances de photodégradation observées et les conditions de fonctionnement du procédé, et, à prendre en compte plus précisément l'influence de la composition chimique de l'eau (i.e. matière organique, nitrates). Une autre perspective consiste en l'identification plus systématique des produits de dégradation générés par ces processus. Enfin, La poursuite du travail passe par l'amélioration de la modélisation avec par exemple la prise en

compte des propriétés physico-chimiques des micropolluants, et le développement d'un modèle du procédé. A terme, un modèle plus global permettrait d'intégrer toutes ces connaissances.

9. Bibliographie

Acero, J.L., Stemmler, K., Von Gunten, U. (2000). Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: a predictive tool for drinking water treatment. Environmental Science and Technology, 34 (4), 591-597.

Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, 50 (10), 1319-1330.

Andreozzi, R., Marotta, R., Pinto, G., Pollio, A. (2002). Carbamazepine in water: Persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. Water Research, 36, 2869-2877.

Arts, M.T., Robarts, R.D., Kasai, F., Plante, A.J., Rai, H., de Lange, H.J. (2000). The attenuation of ultraviolet radiation in high dissolved organic carbon waters of wetlands and lakes on the northern Great Plains. Limnology and Oceanography, 45, 292-299.

Ávila, C., Bayona, J.M., Martín, I., Salas, J.J., García, J. (2015). Emerging organic contaminant removal in a full-scale hybrid constructed wetland system for wastewater treatment and reuse. Ecological Engineering, 80, 108-116.

Batchu, S.R., Panditi, V.R., O'Shea, K.E., Gardinali, P.R. (2014). Photodegradation of antibiotics under simulated solar radiation: Implications for their environmental fate. Science of the Total Environment, 470, 299-310.

Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., Rivas, J., Álvarez, P.M., Rodriguez, E. (2000). Kinetics of simazine advanced oxidation in water. Journal of Environmental Science and Health Part B, 35 (4), 439-454.

Bendz, D., Paxéus, N.A., Ginn, T.R., Loge, F.J. (2005). Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. Journal of Hazardous Materials, 122, 195-204.

Benitez, F.J., Real, F.J., Acero, J.L., Garcia, C. (2007). Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions. Water Research, 41 (18), 4073-4084.

Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., von Gunten, U. (2008). Ozonation of reverse osmosis concentrate: Kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. Water Research, 42 (12), 3003-3012.

Besnault, S., Martin-Ruel, S., Baig, S., Esperanza, M., Budzinski, H., Miege, C., Coquery, M. (2014). Technical, economic and environmental evaluation of advanced tertiary treatments for micropollutants removal (oxidation and adsorption). IWA EcoSTP2014, 4 p.

Burrows, H.D., Canle, L.M., Santaballa, J.A., Steenken, S. (2002). Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 67, 71-108.

Calisto, V., Domingues, M.R.M., Esteves, V.I. (2011). Photodegradation of psychiatric pharmaceuticals in aquatic environments - Kinetics and photodegradation products. Water Research, 45, 6097-6106.

Canonica, S., Meunier, L., von Gunten, U. (2008) Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water. Water Research, 42, 121-128.

Canonica, S., Kohn, T., Mac, M., Real, F.J., Wirz, J., von Gunten, U. (2005). Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds. Environmental Science and Technology, 39 (23), 9182-9188.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T. (2005). Behaviour of pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain. Water Research, 52, 29-35.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J.M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., Rodriguez, I., Gomez, M., Ternes, T. (2004). Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research, 38, 2918-2926.

CE (2015). Décision d'exécution (UE) 2015/495 de la commission du 20 mars 2015 établissant une liste de vigilance relative aux substances soumises à surveillance à l'échelle de l'Union dans le domaine de la politique de l'eau en vertu de la directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil. Journal officiel de l'Union européenne L 78/40. Notifié C(2015) 1756. 3 p.

CE (2013). Directive 2013/39/UE du parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau, Journal officiel de l'Union européenne, L 226, 17 p.

CE (2008). Directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. Journal officiel de l'Union européenne n° L 348/84, 14 p.

CE (2000). Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal officiel n° L 327 du 22/12/2000, 72 p.

Chen, Y., Hu, C., Hu, X., Qu, J. (2009). Indirect photodegradation of amine drugs in aqueous solution under simulated sunlight. Environmental Science and Technology, 43, 2760-2765.

Coquery, M. (2007). Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (Projet ANR-05-ECOT-01Amperes). Rapport intermédiaire à mi-parcours, 65p.

De Laurentiis, E., Minella, M., Bodrato, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D. (2013). Modelling the photochemical generation kinetics of 2- methyl-4-chlorophenol, an intermediate of the herbicide MCPA (2-Methyl-4-Chlorophenoxyacetic Acid) in surface waters. Aquatic Ecosystem Health and Management, 16, 216–221.

Dell'Arciprete, M.L., Santos-Juanes, L., Arques, A., Vercher, R.F., Amat, A.M., Furlong, J.P., Gonzalez, M.C. (2010). Reactivity of neonicotinoid pesticides with singlet oxygen. Catalysis Today, 151 (1), 137-142.

Deneer, J.W., Beltman, W.H.J., Adriaanse, P.I. (2010). Transformation reactions in TOXSWA, Alterra Report 2074, Alterra wageningenur, Wageningen, 94 p.

Dodd, M.C., Buffle, M.O., von Gunten, U. (2006). Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. Environmental Science and Technology, 40 (6), 1969-1977.

Fabbri, D., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D. (2015). Photochemical transformation of phenylurea herbicides in surface waters: A model assessment of persistence, and implications for the possible generation of hazardous intermediates. Chemosphere, 119, 601–607.

Falås, P., Andersen, H.R., Ledin, A., la Cour Jansen, J. (2012). Occurrence and reduction of

pharmaceuticals in thewater phase at Swedish wastewater treatment plants. Water Science and Technology, 66, 783-791.

Fatta-Kassinos, D., Vasquez, M.I., Kümmerer, K. (2011). Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes - Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. Chemosphere, 85, 693-709.

Fenna, D. (2002). A Dictionary of Weights, Measures, and Units. Dict. Weights Meas Units.

Gabet-Giraud, V., Miège, C., Choubert, J.M., Martin-Ruel, S., Coquery, M. (2010). Occurrence and removal of estrogens and beta blockers by various processes in wastewater treatment plants. Science of the Total Environment, 408, 4257-4269.

Galichet, F., Mailhot, G., Bonnemoy, F., Bohatier, J., Bolte, M. (2002). Iron (III) photo-induced degradation of isoproturon: correlation between degradation and toxicity. Pest management science, 58 (7), 707-712.

Garcia-Ac, A., Broséus, R., Vincent, S., Barbeau, B., Prévost, M., Sauvé, S. (2010). Oxidation kinetics of cyclophosphamide and methotrexate by ozone in drinking water. Chemosphere, 79 (11), 1056-1063.

Gerrity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G.V., Lee, Y., Pisarenko, A., Trenholm, R.A., Von Gunten, U., Wert, E.C., Snyder, S.A. (2012). Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation. Water Research, 46 (19), 6257-6272.

Gies, P., Roy, C., Udelhofen, P. (2004). Solar and ultraviolet radiation. In Prevention of Skin Cancer (pp. 21-54). Springer Netherlands.

Haag, W.R., Hoigne, J. (1986). Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. Environmental Science and Technology, 20 (4), 341-348.

Heberer, T. (2002). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. Journal of Hydrology, 266, 175-189.

Høibye, L., Clauson-Kaas, J., Wenzel, H., Larsen, H.F., Jacobsen, B.N., Dalgaard, O. (2008). Sustainability assessment of advanced waste-water treatment technologies. Water Science and Technology, 58(5), 963-968.

Hollender, J., Zimmermann, S.G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C.S., Ort, C., Singer, H., Von Gunten, U., Siegrist, H. (2009). Elimination of organic micropollutants in a municipal wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation followed by sand filtration. Environmental Science and Technology, 43 (20), 7862-7869.

Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., Von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. Environmental Science and Technology, 37 (5), 1016-1024.

Jasper, J.T., Sedlak, David L. (2013). Phototransformation of Wastewater-Derived Trace Organic Contaminants in Open-Water Unit Process Treatment Wetlands. Environmental Science and Technology, 47, 10781–10790.

Jones, O.A., Lester, J.N., Voulvoulis, N. (2005). Pharmaceuticals: A threat to drinking water? Trends in Biotechnology 23, 163-167.

Keen, O.S., Linden, K.G. (2013). Degradation of antibiotic activity during UV/H2O2 advanced oxidation and photolysis in wastewater effluent. Environmental Science and Technology, 47 (22), 13020-13030.

Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L.B., Buxton, H.T. (2002). Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: A national reconnaissance. Environmental Science and Technology, 36 (6), 1202-1211.

Lam, M.W., Tantuco, K., Mabury, S.A. (2003). PhotoFate: A New Approach in Accounting for the Contribution of Indirect Photolysis of Pesticides and Pharmaceuticals in Surface Waters. Environmental Science and Technology, 37, 899-907.

Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A.E., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A., Von Gunten, U. (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: use of kinetic and water specific information. Environmental Science and Technology, 47 (11), 5872-5881.

Lishman, L., Smyth, S.A., Sarafin, K., Kleywegt, S., Toito, J., Peart, T., Seto, P. (2006). Occurrence and reductions of pharmaceuticals and personal care products and estrogens by municipal wastewater treatment plants in Ontario, Canada. Science of the Total Environment, 367(2), 544-558.

Mabury, S.A., Crosby, D.G. (1996). Pesticide reactivity toward hydroxyl and its relationship to field persistence. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 44, 1920-1924.

Marguery, M.C., Chouini-Lalanne, N., Ader, J.C., Paillous, N. (1998). Comparison of the DNA damage photoinduced by fenofibrate and ketoprofen, two phototoxic drugs of parent structure. Photochemistry and Photobiology, 68 (5), 679-684.

Martin Ruel, S., Esperanza, M., Choubert, J.M., Valor, I., Budzinski, H., Coquery, M. (2010). On-site evaluation of the efficiency of conventional and advanced secondary processes for the removal of 60 organic micropollutants. Water Science and Technology, 62, 2970-2978.

Martin Ruel, S., Choubert, J.M., Esperanza, M., Miège, C., Madrigal, P.N., Budzinski, H., Le Menach, K., Lazarova, V., Coquery, M. (2011). On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. Water Science and Technology, 63 (11), 2486-2497.

Mathon, B. (2016). Photodégradation et oxydation chimique de micropolluants pharmaceutiques et phytosanitaires en traitement complémentaire : performances, mécanismes et modélisation. Thèse de doctorat de l'université de lyon Claude Bernard Lyon 1, spécialité Génie des procédés, 351 p.

Mathon, B., Choubert, J.M., Miège, C., Coquery, M. (2016). A review of the photodegradability and transformation products of 13 pharmaceuticals and pesticides relevant to sewage polishing treatment Science of the Total Environment, 551–552,712–724.

Mathon, B., Choubert, J.M., Miège, C., Coquery, M. (2015). Photodégradation de micropolluants organiques dans les eaux usées traitées. Rapport bibliographique. Irstea-ONEMA, 32 p.

McMurray, T.A., Dunlop, P.S.M., Byrne, J.A. (2006). The photocatalytic degradation of atrazine on nanoparticulate TiO_2 films. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 182 (1), 43-51.

Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M., Coquery, M. (2009). Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants–conception of a database and first results. Environmental Pollution, 157(5), 1721-1726.

Minella, M., de Laurentiis, E., Buhvestova, O., Haldna, M., Kangur, K., Maurino, V., Minero, C., Vione, D. (2013). Modelling lake-water photochemistry: Three-decade assessment of the steady-state concentration of photoreactive transients (OH, and 3CDOM) in the surface water of polymictic Lake Peipsi (Estonia/Russia). Chemosphere, 90, 2589–2596.

Minella, M., Rogora, M., Vione, D., Maurino, V., Minero, C., (2011). A model approach to assess the long-term trends of indirect photochemistry in lake water. The case of Lake Maggiore (NW Italy). Science of the Total Environment, 409, 3463–3471.

Moan, J. (2001). 7 Visible Light and UV Radiation. Radiation, 69 p.

Morris, D.P., Zagarese, H., Williamson, C.E., Balseiro, E.G., Hargreaves, B.R., Modenutti, B., Queimalinos, C. (1995). The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. Limnology and Oceanography, 40 (8), 1381-1391.

Palmer, P.M., Wilson, L.R., O'Keefe, P., Sheridan, R., King, T., Chen, C.Y. (2008). Sources of pharmaceutical pollution in the New York City Watershed. Science of the total environment, 394 (1), 90-102.

Salgado, R., Pereira, V.J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Vale Cardoso, V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Ternes, T.A., Oehmen, A., Reis, M.A.M., Noronha, J.P. (2013). Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater. Journal of hazardous materials, 244, 516-527.

Schuehmacher, J., Blin, E., Jordi, J., Paoletti, E. (2013). Zone Libellule© du SIVOM La Palus (34) : Evaluation des capacités épuratrices et étude de l'évolution de la biodiversité du site. Rapport d'étude sept. 2009 – sept. 2012, 273 p.

Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M. (2005). Environmental Organic Chemistry. Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, 0-471-35053-2 (cl).

Shankar M.V., Nélieu S., Kerhoas L., Einhorn J. (2008). Natural sunlight NO_3^- / NO_2^- induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water. Chemosphere, 71, 1461-1468.

Shemer, H., Kunukcu, Y.K., Linden, K.G. (2006). Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes. Chemosphere, 63 (2), 269-276

Spongberg, A.L., Witter, J.D. (2008). Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio. Science of the Total Environment, 397, 148-157

Sur, B., De Laurentiis, E., Minella, M., Maurino, V., Minero, C., Vione, D. (2012). Photochemical transformation of anionic 2-nitro-4-chlorophenol in surface waters: Laboratory and model assessment of the degradation kinetics, and comparison with field data. Science of the Total Environnement, 426, 296–303.

Ternes, T., Janex-Habibi, T., Knaker, N., Kreuzinger, N., Siegrist, H. (2004). Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse (POSEIDON project), 61 p.

Ternes, T.A. (2001). Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. TrAC - Trends in Analytical Chemistry 20, 419-434.

Togola, A., Budzinski, H. (2008). Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. Journal of Chromatography A 1177, 150-158.

Verlicchi, P., Galletti, A., Petrovic, M., Barceló, D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. Journal of Hydrology 389, 416-428

Vieno, N.M., Tuhkanen, T., Kronberg, L. (2006). Analysis of neutral and basic pharmaceuticals in sewage treatment plants and in recipient rivers using solid phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection. Journal of Chromatography A, 1134, 101-111.

Vione, D., Maurino, V., Minero, C., Carlotti, M.E., Chiron, S., Barbati, S. (2009). Modelling the occurrence and reactivity of the carbonate radical in surface freshwater. Comptes Rendus Chimie, 12, 865-871.

Wenzel, H., Larsen, H., Clauson-Kaas, J., Hoibye, L., Jacobsen, B. (2008). Weighing environmental advantages and disadvantages of advanced wastewater treatment of micro-pollutants using

environmental life cycle assessment. Water Research, 57, 27-32.

Wols, B.A., Harmsen, D.J.H., Beerendonk, E.F., Hofman-Caris, C.H.M. (2014). Predicting pharmaceutical degradation by UV (LP)/H_2O_2 processes: a kinetic model. Chemical Engineering Journal, 255, 334-343.

Wu, C., Linden, K.G. (2010). Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. Water Research, 44, 3585-3594.

Zeng, C., Ji, Y., Zhou, L., Zhang, Y., Yang, X. (2012). The role of dissolved organic matters in the aquatic photodegradation of atenolol. Journal of Hazardous Materials, 239-240, 340-347.

Zepp, R.G., Cline, D.M. (1977). Rates of direct photolysis in aquatic environment. Environmental Science and Technology, 11, 359-366.

Zhang, D., Gersberg, R.M., Ng, W. J., Tan, S.K. (2014). Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. Environmental Pollution, 184, 620-639.

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R. (2000). Presence of therapeutic drugs in the environment. The Lancet, 355, 1789-1790.

10. Sigles & Abréviations

AMPERES	Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles (projet ANR PRECODD 2006-2009 coordonné par Irstea et réalisé avec l'université de Bordeaux et Suez-Environnement) http://projetamperes.cemagref.fr/
ARMISTIQ	Amélioration de la réduction des micropolluants dans les stations de traitement des eaux usées domestiques (projet Irstea-ONEMA 2010-2013 coordonné par Irstea et réalisé avec l'université de Bordeaux et Suez-Environnement) http://armistiq.irstea.fr/
COD	Carbone Organique Dissous
COT	Carbone Organique Total
DCE	Directive Cadre sur l'Eau
DCO	Demande chimique en oxygène
ε	Coefficient d'extinction molaire
Φ	Rendement quantique
λ	Longueur d'onde
k_{direct}	Constante cinétique pour la photodégradation directe
$k_{indirect}$	Constante cinétique pour la photodégradation indirecte
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
MES	Matière en suspension
MOD	Matière organique dissoute
NQE	Normes de qualité environnementale
STEU	Station de traitement des eaux usées
SUVA	Specific Ultra-Violet Absorption
$t_{1/2}$	Temps de demi-vie
ZRV	Zone de rejet végétalisée

11. Table des illustrations

Figures

Figure 1 : Représentation schématique de l'action de rayons lumineux sur des molécules organiques contenues dans l'eau (Mathon et al., 2015) 15
Figure 2 : Dispositif d'immersion des photoréacteurs en quartz de 500 mL à -10, -30 et -50 cm de profondeur : 3x eau déminéralisée (droite), 3x eau de ZRV (gauche) 19
Figure 3 : Réacteurs témoins recouverts d'aluminium et immergés à -10 cm de profondeur 19
Figure 4 : Stratégie expérimentale pour étudier la photodégradation de micropolluants organiques en ZRV (exemple de la campagne de juillet 2015) 20
Figure 5 : Localisation (en rouge) des photoréacteurs immergés 21
Figure 6 : Photos des étapes de la chaîne de prélèvement/conditionnement des échantillons : (a) pompage d'eau du site étudié à 50 cm de profondeur ; (b) pose/retrait des photoréacteurs après une durée d'exposition à partir d'un zodiac ; (c) flaconnage servant au transport des solutions pour analyse (plastique et verre) ; (d) glacières pour l'acheminement des échantillons vers le laboratoire. 21
Figure 7 : Pyranomètre non-immergeable (LP PYRA 03, Delta Ohm, C2AI) mesurant l'intensité lumineuse incidente 23
Figure 8 : Spectroradiomètre immergeable (RAMSES, TriOS Optical Sensors) mesurant l'intensité lumineuse transmise 23
Figure 9 : Exemple de détermination de la constante cinétique de photodégradation k de l'atrazine .. 24
Figure 10 : Intensité lumineuse au cours d'une journée en été, automne, printemps et hiver calculée par rapport à une journée type d'été 25
Figure 11 : Intensité lumineuse relevée par pyranomètre entre le 9 et le 17 mars 2015 sur la ZRV de Marguerittes (30) 26
Figure 12 : Surface du bassin de la ZRV recouverte de lentilles d'eau durant le mois de juillet 2015 (photo Irstea) et spectres lumineux mesurés sur la gamme de longueur d'onde de 280 à 500 nm en présence de lentilles d'eau (rouge) et en absence de lentilles (bleu) 27
Figure 13 : Barrière flottante permettant d'isoler une zone du bassin afin de limiter la présence de lentilles d'eau – juillet 2015 (photo Irstea) 27
Figure 14 : Evolution de la profondeur à laquelle 90% de l'intensité lumineuse incidente est atténuée ($z_{10\%}$) sous différentes concentrations en MES, pour les rayons UV-A (carré) et UV-B (rond). Expérimentation sur de l'eau potable dopée en matières en suspension (i.e. boues de STEU) 28
Figure 15 : Exemple d'évolution relative de l'intensité lumineuse (par rapport au rayon incident) en fonction de la profondeur d'immersion (rayons UV_B [280-315nm], UV_A [315-400 nm] et visible [400-600 nm]), effectué le 12/03/15 à 12h30) 29
Figure 16 : Evolution de l'intensité lumineuse incidente (rouge) et à 10 cm de profondeur dans le bassin de la ZRV (bleu) au cours d'une journée ensoleillée du mois de mars et de juillet, entre 10h et 16h. 30
Figure 17 : Evolution de la profondeur à laquelle 90% de l'intensité lumineuse incidente est atténuée (z10% en m) au cours d'une journée de la campagne de mars et de juillet 2015 pour les rayons UV-A (carré noir) et UV-B (rond blanc), entre 10h et 16h. 30
Figure 18 : Photodégradation Directe + Indirecte pour diclofénac, propranolol et diuron à 10 cm (■), 30 cm (●) et 50 cm (▲) pendant l'hiver (haut) et l'été (bas) 34
Figure 19 : Evolution de la concentration d'une sélection de micropolluants (vert) et des produits de dégradation (rouge et bleu), sous photodégradation directe + indirecte (à gauche) et sous photodégradation directe (à droite) lors de la campagne d'été 36
Figure 20 : Schéma décrivant la modélisation de l'élimination d'un micropolluant par photodégradation directe et indirecte. Les flèches rouges représentent la formation des espèces intermédiaires responsables de la photodégradation indirecte, les flèches bleues représentent la réaction des espèces intermédiaires avec le micropolluant, et les flèches vertes représentent la consommation des espèces intermédiaires par d'autres espèces chimiques présentes dans les eaux usées. Les indications entre parenthèses sont les paramètres impliqués dans le modèle ; les indications entre crochets indiquent les informations à fournir au modèle (entrées) ou calculées (sorties) 37

Figure 21 : Concentrations simulées (trait continu) et mesurées (rond) sous photodégradation directe (orange) et directe + indirecte (bleue) à -10 cm, avant calage (violet) et après calage (bleu), en été et en hiver. Cas du diclofénac, de la théophylline, de l'acébutolol, du diuron, de la clindamycine et de l'aténolol 40
Figure 22 : Contributions de chaque voies de photodégradation - voie directe (●), ou indirecte via $OH^{\bullet}$ (●), $CO_3^{-\bullet}$ (●) et 3CDOM* (●) – à l'élimination des 23 micropolluants, en hiver et en été, après 7 jours d'exposition et à -10 cm 41

Tableaux

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 44 micropolluants analysés dans cette étude et propriétés connues de photodégradabilité 18
Tableau 2 : Classification des 23 micropolluants selon leurs temps de demi-vies ($t_{1/2}$) obtenus par photodégradation directe et directe + indirecte durant les campagnes d'hiver et d'été, et valeurs trouvées dans la littérature 32
Tableau 3 : Temps de demi-vie de 4 molécules mères et de leurs 5 produits de dégradation associés, et classification selon la photodégradation directe et indirecte 35
Tableau 4 : Bilan des temps de demi-vie des 16 micropolluants obtenus par photodégradation directe et indirecte lors de la campagne de mars (hiver) ou de juillet (été) et classification selon leurs temps de demi-vie directe+indirecte 57
Tableau 5 : Jeu de paramètres pour le modèle MIP-PHOTODEG 60

12. Annexes

ANNEXE 1 : Micropolluants analysés

ANNEXE 2 : Exemple de spectre d'absorbance d'un micropolluant, cas du propranolol

ANNEXE 3 : Résultats complémentaires pour les temps de demi-vie

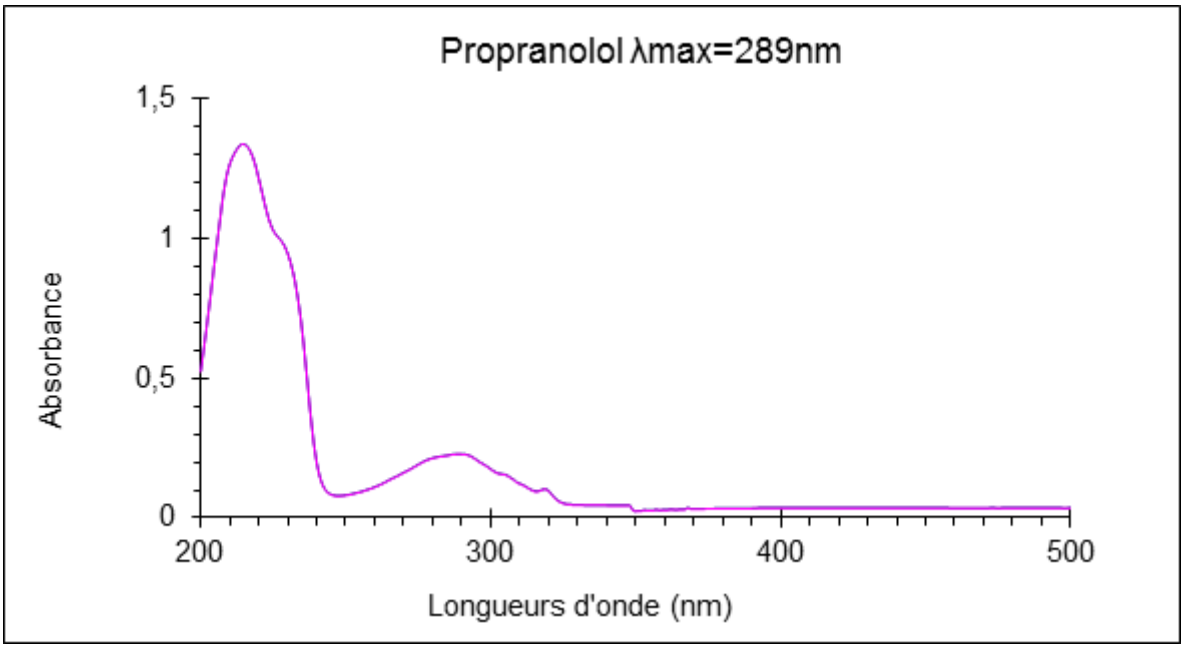
ANNEXE 4 : Composition physico-chimique de l'eau du bassin étudié au cours de la campagne de mars et de juillet 2015

ANNEXE 5 : Ensemble des équations permettant de calculer les paramètres de l'équation 5

ANNEXE 1 : Limite de quantification des micropolluants étudiés

Micropolluant	LQ ($ng.L^{-1}$)	Micropolluant	LQ ($ng.L^{-1}$)	Micropolluant	LQ ($ng.L^{-1}$)	Micropolluant	LQ ($ng.L^{-1}$)
Azithromycine	500	Diazépam	0,2	Aténolol	0,4	Diméthoate	0,1
Clarithromycine	0,2	Oxazépam	0,2	Métoprolol	0,1	Diuron	0,2
Clindamycine	0,2	Metformine	500	Propranolol	0,1	Imidaclopride	0,2
Erythromycine	0,2	Alprazolam	0,1	Sotalol	0,4	Isoproturon	0,2
Métronidazole	0,1	Amitriptyline	0,4	Salbutamol	0,2	Pirimicarbe	0,4
Norfloxacine	10	Diclofénac	0,1	Furosémide	0,2	Simazine	0,2
Ofloxacine	1,0	Kétoprofène	0,2	Bézafibrate	0,02	Acétylsulfaméthoxazole	0,1
Sulfaméthoxazole	0,1	Naproxène	0,1	Fénofibrate	1,0	Carbamazépine-EP	0,04
Triméthoprime	0,04	Paracétamol	1,0	Acide fénofibrique	0,02	Déisopropylatrazine	0,1
Cyclophosphamide	0,4	Théophylline	0,4	Gemfibrozil	0,02	Déséthylatrazine	0,2
Carbamazépine	0,2	Acébutolol	0,1	Atrazine	0,1	3,4-Dichloroaniline	1,0

<u>ANNEXE 2</u> : Exemple de spectre d'absorbance d'un micropolluant, cas du propranolol



ANNEXE 3 : Composition physico-chimique de l'eau du bassin étudié au cours de la campagne de mars et de juillet 2015

Paramètres	Matière en suspension (MES)	HCO_3^-	DCO filtrée	COT	COD	SUVA 254 nm	SUVA 280 nm	Cl^-	$N\text{-}NH_4^+$	$N\text{-}NO_2^-$	$N\text{-}NO_3^-$	Azote Kjeldhal (NTK)	$P\text{-}PO_4^{3-}$	Chlorophylle A	pH
Unités	*mg/L*	*mg/L*	*mgO_2/L*	*mgC/L*	*mgC/L*	*L/cm/gC*	*L/cm/gC*	*mg/L*	*mgN/L*	*mgN/L*	*mgN/L*	*mgN/L*	*mgP/L*	*µg ChlA/L*	
LQ	2,0	30	20	0,20	0,20	-	-	1,0	0,02	0,02	0,45	1,0	0,03	-	-
Juillet-15 bassin	3,3	375	< LQ	8,45	7,35	3,01	2,42	225	1,07	0,11	2,75	2,5	0,45	70,1	7,46
Mars-15 Bassin	3,0	350	< LQ	8,65	7,90	1,72	1,46	168	2,50	0,12	8,05	2,8	< LQ	34,2	7,96
Mars-15 Ballon t0	3,0	350	<LQ	8,7	7,9	1,72	1,46	168	2,50	0,12	8,05	2,8	<LQ	34,2	7,5
Mars-15 Ballon t72h	2,6	345	<LQ	7,7	6,4	2,46	2,04	170	2,35	0,13	8,05	3,5	<LQ	35,4	7,7
Mars-15 Ballon t168h	2,5	330	<LQ	8,1	6,9	2,50	2,02	164	1,85	0,11	7,70	2,8	<LQ	35,7	7,9

ANNEXE 4 : Résultats complémentaires pour les temps de demi-vie

Cette annexe présente les temps de demi-vie calculés pour 16 micropolluants pour lesquels des difficultés analytiques ont été rencontrées sur une des séries d'échantillons (été, hiver, ou pour la profondeur de 10 cm). Ces résultats sont présentés dans le Tableau 4. Ils sont séparés des paragraphes 6.1 et 6.2 car ils ne permettaient pas d'étudier l'influence de la profondeur ou de la saison. Il s'agit de : *ofloxacine, alprazolam, amitriptyline, azithromycine, bézafibrate, fénofibrate, furosémide, gemfibrozil, imidaclopride, metformine, naproxène, norfloxacine, oxazépam, paracétamol, pirimicarbe et salbutamol*. Comme précédemment, nous avons classés ces micropolluants selon leur temps de demi-vie obtenu en photodégradation directe+indirecte : rapide si $t_{1/2}$ < 1 jour d'ensoleillement, moyenne si 1 jour < $t_{1/2}$ < 7 jours d'ensoleillement, lente si $t_{1/2}$ >7 jours d'ensoleillement.

- Lors de la campagne d'hiver

1 micropolluant a été classé avec une photodégradabilité moyenne (ofloxacine), 3 micropolluants ont été classés avec une photodégradabilité lente (alprazolam, amitriptyline et oxazépam), et aucun avec une photodégradabilité rapide.

Aucune classification n'a été possible sur la base de la photodégradation directe+indirecte pour les 12 autres micropolluants car les résultats analytiques n'étaient pas exploitables. En revanche, parmi ces 12 micropolluants, il y en a 6 (bézafibrate, furosémide, gemfibrozil, imidaclopride, paracétamol et pirimicarbe) pour lesquels le $t_{1/2}$ de photodégradation directe a été déterminé. Cette information a permis la classification suivante : Le bézafibrate et le paracétamol pourraient être classés comme lentement photodégradables ; le gemfibrozil, l'imidaclopride et le pirimicarbe comme moyennement photodégradables ; et enfin le furosémide comme rapidement photodégradable. Il reste donc 6 micropolluants (azithromycine, fénofibrate, metformine, naproxène, norfloxacine et salbutamol) pour lesquels aucun $t_{1/2}$ (direct ou direct + indirect) n'a pu être déterminé.

- Lors de la campagne d'été

1 micropolluant a été classé comme lentement photodégradable (metformine), 6 ont été classés comme moyennement photodégradables (ofloxacine, azithromycine, bézafibrate, imidaclopride, paracétamol et salbutamol) et 4 ont été classés comme rapidement photodégradables (fénofibrate, naproxène, norfloxacine et primicarbe).

5/16 micropolluants n'ont pas pu être classés, car aucun $t_{1/2}$ (direct ou direct + indirect) n'a pu être déterminé. Parmi ces 5 micropolluants, il y a l'alprazolam, l'amitriptyline, le furosémide, le gemfibrozil et l'oxazépam (dont la photodégradabilité avait déjà été évaluée lors de la campagne de mars).

Tableau 4 : Bilan des temps de demi-vie des 16 micropolluants obtenus par photodégradation directe et indirecte lors de la campagne de mars (hiver) ou de juillet (été) et classification selon leurs temps de demi-vie directe+indirecte

Micropolluant	Hiver		Eté	
	$t_{1/2}$ directe (h)	$t_{1/2}$ directe +indirecte (h)	$t_{1/2}$ directe (h)	$t_{1/2}$ directe +indirecte (h)
Ofloxacine	-	15,0	19,8	23,0
Alprazolam	-	135	-	-
Amitriptyline	-	85,6	-	-
Azithromycine	-	-	223	69,3
Bézafibrate	92,4	-	161	56,8
Fénofibrate	-	-	6,2	6,2
Furosémide	0,9	-	-	-
Gemfibrozil	57,8	-	-	-
Imidaclopride	19,1	-	6,1	21,1
Metformine	-	-	495	770
Naproxène	-	-	10,8	10,6
Norfloxacine	-	-	6,3	1,8
Oxazépam	-	72,2	-	-
Paracétamol	130	-	119	14,7
Pirimicarbe	14,4	-	4,2	6,2
Salbutamol	-	-	108	41,8

(-) : Pas d'Information
( ) : Temps de demi-vie de moins d'une journée d'ensoleillement (< 9 h en hiver, et < 11 h en été)
( ) : Temps de demi-vie compris entre 1 et 7 jours d'ensoleillement (9 h – 63 h en hiver, et 11 h – 77 h pour l'été)
( ) : Temps de demi-vie supérieurs à 7 jours d'ensoleillement (> 63 h pour l'hiver, et 77 h pour l'été)

ANNEXE 5 : Equations du modèle MIP-PHOTODEG et paramétrage

- Equations

Le modèle permettant de prévoir la vitesse totale d'élimination, notée R_{tot} (et exprimée en mol.L^{-1}.h^{-1}), d'un micropolluant implique l'équation 5 (Jasper et Sedlak, 2013) présentée ci-dessous.

$$R_{tot} = R_{dir} + R_{OH\bullet} + R_{CO3-\bullet} + R_{3CDOM*} \qquad \text{(Eq. 5)}$$

avec : R_{dir} : vitesse d'élimination par photolyse directe

$R_{OH\bullet}$: vitesse d'élimination par les radicaux hydroxyles (photolyse indirecte)

$R_{CO3-\bullet}$: vitesse d'élimination par les radicaux carbonates (photolyse indirecte)

R_{3CDOM*} : vitesse d'élimination par l'état triplet excité de la matière organique chromophorique dissoute (photolyse indirecte)

Le calcul de chaque terme de vitesse est présenté ci-dessous.

1) Vitesse d'élimination d'un micropolluant par photolyse directe (R_{dir})

R_{dir} : $R_P^{dir} = \Phi * \sum(\varepsilon(\lambda)) * P^0(\lambda) * [P]$ (20) (Deneer et al., 2010; Zepp and Cline, 1977)

Avec Φ le rendement quantique sans unité, ε le coefficient d'absorption molaire en L.mol^{-1}.cm^{-1} ; P_o la luminosité incidente en mEinstein.cm^{-2}.h^{-1} ; [P] la concentration en micropolluant en mol.L^{-1}

2) Vitesse d'élimination d'un micropolluant par OH● (ROH●)

La modélisation de l'action d'OH$^{\bullet}$ passe par deux étapes : sa formation et sa consommation.

Il est possible de déterminer la vitesse de formation d'OH$^{\bullet}$ (en mol.L^{-1}.h^{-1}) (Fabbri et al., 2015; Minella et al., 2011; Sur et al., 2012):

$$R_{OH}^{CDOM} = (3.0 \pm 0.4) * 10^{-5} * P_a^{CDOM}$$

$$R_{OH}^{NO2-} = (7.2 \pm 0.3) * 10^{-2} * P_a^{NO2-}$$

$$R_{OH}^{NO3-} = (4.3 \pm 0.2) * 10^{-2} * \frac{[IC] + 0.0075}{2.25 * [IC] + 0.0075} * P_a^{NO3-}$$

Avec P^{NO3-}, P^{NO2-} et P^{CDOM} l'intensité lumineuse absorbée respectivement par les nitrates, les nitrites, et la matière organique dissoute en Einstein.L^{-1}.h^{-1} ; [IC] la quantité de carbone inorganique en mol.L^{-1}, [IC] = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] (en mol.L^{-1})

Les vitesses s'additionnent pour obtenir une vitesse totale de production d'OH$^{\bullet}$ (en mol.L^{-1}.h^{-1}):

$R^{NO3-} + R^{NO2-} + R^{CDOM} = R^{tot}_{OH\bullet}$ (Sur et al., 2012)

La dégradation et la consommation d'OH$^{\bullet}$ s'estiment de manière simple par :

$$Scavenger\ OH = (2 * 10^4 * [TOC] + 8.5 * 10^6 * [HCO_3^-] + 3.9 * 10^8 * [CO_3^{2-}] + 1.0 * 10^{10} * [NO_2^-]) * 3600$$ (Sur et al., 2012)

Avec *Scavenger* OH en h^{-1} ; [TOC] le carbone organique total en mg $C.L^{-1}$; et les autres concentrations en $mol.L^{-1}$.

L'élimination d'un polluant par $OH^{\bullet}$, lui-même en équilibre entre sa formation et sa dégradation, se calcule à l'aide de la vitesse $R^{OH\bullet}_{P}$ (en $mol.L^{-1}.h^{-1}$) (De Laurentiis et al., 2013):

$$R_P^{OH} = \frac{R_{OH}^{tot}}{k_{p,OH}*3600*[P]+Scavenger\ OH} * k_{p,OH^{\bullet}} * 3600 * [P]$$

Avec $k_{p,OH}$ la constante cinétique de réaction du micropolluant avec $OH^{\bullet}$–en $M^{-1}.s^{-1}$; et [P] la concentration en micropolluant en $mol.L^{-1}$.

3) <u>Vitesse d'élimination d'un micropolluant par CO3-● (RCO3-●)</u>

Comme pour $OH^{\bullet}$, La modélisation de l'action de $CO_3^{-\bullet}$ passe par deux étapes : sa formation et sa consommation. Il est possible de déterminer la vitesse de formation de $CO_3^{-\bullet}$ à partir des radicaux $OH^{\bullet}$ (R_{OH}^{CO3})et de la matière organique chromophorique dissoute (R_{CDOM}^{CO3}) (en $mol.L^{-1}.h^{-1}$)

$$R_{OH}^{CO3} = R_{OH}^{tot} * \frac{8.5*10^6*[HCO_3^-]+3.9*10^8*[CO_3^{2-}]}{5*10^4*[TOC]+1.0*10^{10}*[NO_2^-]+8.5*10^6*[HCO_3^-]+3.9*10^8*[CO_3^{2-}]}$$ (Minella et al., 2011; Vione et al., 2009)

$$R_{CDOM}^{CO3} = 6.5 * 10^{-3} * [CO_3^{2-}] * P^{CDOM}$$ (Vione et al., 2009)

Avec et $R^{tot}_{OH\bullet}$ en $mol.L^{-1}.h^{-1}$; P^{CDOM} en $Einstein.L^{-1}.h^{-1}$; [TOC] en mg $C.L^{-1}$; $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[NO_2^-]$ en $mol.L^{-1}$.

La vitesse de production totale de $CO_3^{-\bullet}$ est la somme de la production par $OH^{\bullet}$ et CDOM, les deux processus étant supposés indépendants : $R^{tot}_{CO3} = R^{CO3}_{OH} + R^{CO3}_{CDOM}$

La dégradation et la consommation de $CO_3^{-\bullet}$ s'estiment de manière simple par :

$$Scavenger\ CO_3^{-\bullet} = \left(5 * 10^4 * TOC + k_{P,CO_3^{-\bullet}} * [P]\right) * 3600$$ (42) (Vione et al., 2009)

Avec $R^{CO3-\bullet}_{OH}$, R^{CO3}_{OH}, R^{CO3}_{CDOM} en $mol.L^{-1}.h^{-1}$; Scavenger $CO_3^{-\bullet}$ en h^{-1} ; TOC en mg $C.L^{-1}$; [P] en $mol.L^{-1}$; $k_{P,CO_3^{-\bullet}}$ la constante cinétique de réaction du micropolluant avec $CO_3^{-\bullet}$ en $M^{-1}.s^{-1}$

L'élimination d'un polluant par $CO_3^{-\bullet}$, lui-même en équilibre entre sa formation et sa dégradation, se calcule à l'aide de la vitesse R_P^{CO3} (en $mol.L^{-1}.h^{-1}$) :

$$R_P^{CO3} = \frac{\frac{R_{CO3}^{tot}}{V}*k_{p,CO3}*3600*[P]}{5*10^4*3600*TOC+k_{p,CO_3}*3600*[P]}$$ (Vione et al., 2009)

Avec R^{CO3}_{P} en $mol.L^{-1}.h^{-1}$; V en litre L ; $k_{p,CO3}$ en $M^{-1}.s^{-1}$; TOC en mg C L^{-1} ; et [P] en $mol.L^{-1}$.

4) <u>Vitesse d'élimination d'un micropolluant par $^3CDOM^*$ (R_{3CDOM*})</u>

La matière organique n'est pas facilement modélisable car le terme regroupe un ensemble de molécules complexes mal connues. Il est néanmoins possible d'estimer grossièrement son importance grâce à une relation empirique reposant sur l'hypothèse que toute la luminosité qui n'est pas absorbée par les nitrates et nitrites l'est par la matière organique chromophorique dissoute CDOM, ce qui entraine la formation de sa forme excitée $^3CDOM^*$. La vitesse de formation de $^3CDOM^*$ est donc

surement surestimée.

$$R^{CDOM} = 1.28 * 10^{-3} * P^{CDOM}$$ (De Laurentiis et al., 2013)

Avec R^{CDOM} en $mol.L^{-1}.h^{-1}$; et P^{CDOM} en $Einstein.L^{-1}.h^{-1}$.

L'élimination d'un micropolluant par $^{3}CDOM^{*}$ se calcule selon l'équation suivante :

$$R_P^{CDOM} = R^{CDOM} * \frac{k_{P,CDOM}*3600*[P]}{5*10^4+k_{P,CDOM}*3600*[P]}$$ (Sur et al., 2012)

Avec R^{CDOM}_P et R^{CDOM} en $mol.L^{-1}.h^{-1}$; $k_{P,CDOM}$ la constante cinétique de réaction du micropolluant avec $^{3}CDOM^{*}$ en $M^{-1}.s^{-1}$; et [P] en $mol.L^{-1}$.

- Paramétrage

Le paramétrage utilisé pour le modèle est presenté dans le Tableau 5. Nous avons trouvé des rendements quantiques pour 12 micropolluants (/23). Les valeurs manquantes ont été estimées par calage sur les concentrations mesurées dans les photoréacteurs. Les constants kOH• ont été trouvées pour les 23 micropolluants. A contrario, les valeurs de la constante kp,CO3 ont été trouvées pour seulement 13 micropolluants (/23). Les valeurs manquantes ont été fixées à 1,0.107 M-1.s-1. Pour kP,CDOM, les informations sont rares, avec 3 micropolluants documentés (/23).) Les valeurs manquantes ont été fixées à 1.0·109 M-1.s-1.

Tableau 5 : Jeu de paramètres pour le modèle MIP-PHOTODEG

Micropollutant	$k_{.OH}$ ($M^{-1}.s^{-1}$)	$k_{p,CO3}$ ($M^{-1}.s^{-1}$)	$k_{P,CDOM}$ ($M^{-1}.s^{-1}$)	Quantum yield (Φ)
Clarithromycine	$5.0.10^{9}$ (a)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$5.0.10^{-4}$
Clindamycine	12.10^{9} (b)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$3.0.10^{-4}$
Erythromycine	$5.0.10^{9}$ (a)	$8.0.10^{7}$(m)	$1.0.10^{9}$	$4.0.10^{-4}$ (o)
Métronidazole	$2.7.10^{9}$ (c)	$1.0.10^{7}$ (n)	$1.0.10^{9}$	$4.2.10^{-5}$
Sulfaméthoxazole	$5.5.10^{9}$ (d)	$1.2.10^{8}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$4.3.10^{-3}$ (p)
Triméthoprime	$6.9.10^{9}$ (e)	$1.3.10^{7}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$1.2.10^{-3}$ (q)
Cyclophosphamide	$2.0.10^{9}$ (f)	$1.3.10^{6}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$4.0.10^{-4}$
Carbamazépine	$8.8.10^{9}$ (g)	$2.3.10^{6}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$3.1.10^{-4}$ (r)
Diazépam	$7.2.10^{9}$ (d)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$4.3.10^{-6}$ (r)
Diclofénac	$7.5.10^{9}$ (h)	$7.8.10^{7}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$1.3.10^{-3}$ (s)
Kétoprofène	$4.5.10^{9}$ (b)	$3.9.10^{8}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$1.0.10^{-3}$ (t)
Théophylline	$3.1.10^{9}$ (b)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$8.0.10^{-6}$
Acébutolol	$4.6.10^{9}$ (i)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$6.0.10^{-7}$
Aténolol	$8.0.10^{9}$ (h)	$5.2.10^{6}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$3.6.10^{-2}$ (s)
Métoprolol	$7.3.10^{9}$ (i)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$2.0.10^{-2}$
Propranolol	$1.0.10^{10}$ (i)	$2.5.10^{8}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$2.2.10^{-5}$
Sotalol	$1.0.10^{11}$ (a)	$2.2.10^{8}$ (m)	$1.0.10^{9}$	$5.0.10^{-3}$
Acide fénofibrique	$4.5.10^{9}$ (b)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$2.0.10^{-4}$ (t)
Atrazine	$3.0.10^{9}$ (j)	$1.3.10^{7}$ (n)	$1.2.10^{9}$	$1.0.10^{-4}$ (u)
Diméthoate	$5.2.10^{9}$ (b)	$1.0.10^{7}$	$1.0.10^{9}$	$5.0.10^{-5}$
Diuron	$6.6.10^{9}$ (k)	$8.3.10^{6}$ (n)	$7.8.10^{9}$	$1.7.10^{-4}$
Isoproturon	$7.9.10^{9}$ (k)	$3.0.10^{7}$ (n)	$9.6.10^{9}$	$2.0.10^{-3}$ (v)
Simazine	$2.1.10^{9}$ (l)	$1.0.10^{7}$ (n)	$1.0.10^{9}$	$6.2.10^{-2}$ (i)

(a) Lee et al. (2013)
(b) Mathon (2016)
(c) Shemer et al. (2006)
(d) Huber et al. (2003)
(e) Dodd et al. (2006)
(f) Garcia-Ac et al. (2010)
(g) Gerrity et al. (2012)
(h) Hollender et al. (2009)
(i) Benner et al. (2008)
(j) Acero et al. (2000)
(k) Benitez et al. (2007)
(i) Beltrán et al. (2000)
(m) Wols et al. (2014)
(n) Canonica et al. (2005)
(o) Batchu et al. (2014)
(p) Andreozzi et al. (2003)
(q) Keen et linden (2013)
(r) Calisto et al. (2011)
(s) Salgado et al. (2013)
(t) Marguery et al. (1998)
(u) McMurray et al. (2006)
(v) Galichet et al. (2002)

Valeurs grisées = calées sur les photoréacteurs avec eau déminéralisée

13. Remerciements

Les auteurs remercient l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (ONEMA) pour le cofinancement de ce travail. Nous tenons également à remercier le personnel technique pour leur contribution à la collecte des échantillons dans le procédé, et à la réalisation des très nombreuses analyses chimiques et B. Laborie pour son assistance à la réalisation des tests statistiques.

Les auteurs remercient également Céline Lagarrigue (AE RMC) et Esterelle Villemagne (ONEMA) pour la relecture du document.

Irstea

1, rue Pierre Gilles de Gennes
CS 10030
92761 Antony

01 40 96 61 21

www.irstea.fr

ONEMA

Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes

01 45 14 36 00

www.onema.fr