



HAL
open science

Rôle de la photodégradation dans l'élimination des micropolluants organiques au sein d'une zone de rejet végétalisée de type bassin

B. Mathon, Marina Coquery, Cecile Miege, J.M. Choubert

► To cite this version:

B. Mathon, Marina Coquery, Cecile Miege, J.M. Choubert. Rôle de la photodégradation dans l'élimination des micropolluants organiques au sein d'une zone de rejet végétalisée de type bassin. TSM. Techniques Sciences Méthodes – Génie urbain, génie rural, 2017, 12, pp.127-155. hal-02606999

HAL Id: hal-02606999

<https://hal.inrae.fr/hal-02606999>

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.

Rôle de la photodégradation dans l'élimination des micropolluants organiques au sein d'une zone de rejet végétalisée de type bassin

B. MATHON, M. COQUERY, C. MIEGE, J.-M. CHOUBERT

IRSTEA, UR MALY, 5 Rue de la Doua, CS 20244, 69625 Villeurbanne Cedex

Contact: jean-marc.choubert@irstea.fr

1. INTRODUCTION

Les rejets de station de traitement des eaux usées (STEU) contiennent de nombreux micropolluants, et constituent, pour certains d'entre eux, une des principales sources des apports vers les milieux aquatiques (Lishman et al., 2006; Palmer et al., 2008; Sponberg and Witter, 2008). Les concentrations sont proches du microgramme par litre, et s'expliquent par de mauvaises capacités de ces micropolluants à se biodégrader dans les traitements secondaires, une faible sorption sur les boues et / ou des concentrations élevées en entrée de station (Martin Ruel et al., 2010).

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 $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$; c'est le cas de plusieurs pesticides (diuron, glyphosate) et de composés pharmaceutiques (sulfaméthoxazole, roxithromycine, propranolol, paracétamol, kétoprofène, diclofénac); certains atteignent même des concentrations d' $1 \mu\text{g.L}^{-1}$, tels que l'ibuprofène, le sotalol, l'aténolol et la carbamazépine (Miège et al., 2009; Martin Ruel et al., 2010; Falås et al., 2012; Mailler et al., 2017).

Les zones de rejet végétalisée (ZRV), aménagements entre la sortie de la STEU et le milieu naturel, sont des procédés aux configurations très diverses, et, sont en forte expansion en France et dans le monde. Il y a beaucoup d'attentes autour de ces procédés, en particulier en termes d'amélioration de la qualité des rejets en polluants et micropolluants. Cependant, leur efficacité est très peu documentée dans la littérature. Pour les configurations avec tranche d'eau permanente, des études suggèrent que les rayons lumineux pénétrant dans la colonne d'eau photodégraderaient certains micropolluants organiques (Zhang et al., 2014; Ávila et al., 2015). Ainsi, l'élimination de certains composés pharmaceutiques a été constatée en été dans des bassins avec une faible profondeur fonctionnant avec un temps de séjour de 38 jours (Schuehmacher et al., 2013). Des constats similaires ont également été rapportés pour certains bêtabloquants en hiver (Gabet-Giraud et al., 2011). Cependant, d'autres micropolluants sont peu éliminés, comme le diuron et l'AMPA (Schuehmacher et al., 2013), car ces molécules sont très lentement photodégradables. Outre les conditions d'éclairement, l'élimination par photodégradation dépend donc de la structure chimique des molécules, mais également de composition physico-chimique de l'eau (Cf. détails dans Zooms 1 et 2).

Les paramètres caractérisant la photodégradation des micropolluants organiques réfractaires au traitement secondaire contenus dans les effluents traités de STEU sont insuffisamment précis dans la littérature. En effet, la presque totalité des données ont été acquises dans des eaux synthétiques (Mathon et al., 2016). En outre, ces données ne peuvent pas être utilisées pour dimensionner les bassins car les vitesses et temps de demi-vie de photodégradation dépendent de la composition physico-chimique de l'eau.

Ce travail a eu pour objectif de déterminer l'efficacité de la photodégradation par la lumière solaire dans l'élimination de micropolluants organiques, et la formation de sous-produits éventuels. Il a été réalisé dans le contexte d'une ZRV de type bassin. Il a évalué l'influence de la hauteur d'eau, et celle de la

saison, sur les performances de photodégradation des micropolluants réfractaires au traitement secondaire.

ZOOM 1 : « RAYONNEMENT SOLAIRE »

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 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 efficace 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 pénètrent plus que les UVB dans l'eau;
- 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).

ZOOM 2 : « MECANISMES DE PHOTODEGRADATION DES MICROPOLLUANTS »

Plusieurs études ont démontré que les réactions photochimiques contribuent aux transformations de pesticides et de substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques exposés au rayonnement solaire (Burrows et al., 2002 ; Fatta-Kassinos et al., 2011). Les transformations impliquent une réaction chimique appelée **photolyse**, lors de laquelle un composé chimique est décomposé par la lumière.

La vitesse de disparition des micropolluants dans l'eau 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.

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

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

où : [MP] est la concentration dans l'eau du micropolluant en $\mu\text{g.L}^{-1}$, k est la constante cinétique de photolyse directe + indirecte en h^{-1} , et $t_{1/2}$ est la demi-vie du micropolluant en h.

Les constantes cinétiques de photolyse sont calculées en traçant les graphiques $\ln ([\text{MP}]/[\text{MP}_0])$ en fonction du temps. 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 1 présente l'exemple de l'atrazine.

Les constantes cinétiques ont été calculées uniquement lorsque les concentrations mesurées en micropolluants étaient supérieures aux limites de quantification ($5 \times \text{LQ}$). Dans le cas contraire, l'incertitude de mesure est considérée trop importante pour calculer une valeur robuste de la constante.

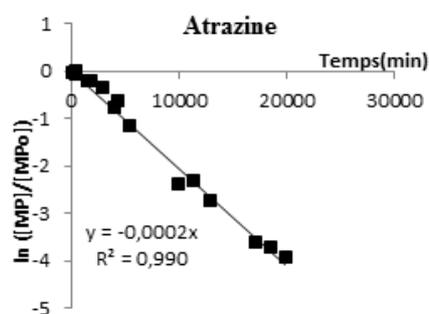


Figure 1 : Détermination de la constante cinétique de photodégradation k, cas de l'atrazine ;

$$k=2,0 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ et } t_{1/2}=3466 \text{ min}$$

Deux processus entraînent la transformation de micropolluants organiques photosensibles (Figure 2) :

- **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. Ces espèces réactives se composent du radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$), de l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), de l'état triplet excité de la MOD ($^3\text{MOD}^*$) et du radical hydroxyle (OH^*) (Lam et al., 2003 ; Wu and Linden, 2010 ; Canonica et al., 2008 ; Dell'Arciprete et al., 2010 ; Canonica et al., 2008 ; Zeng et al., 2012 ; 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, notamment les ZRV de type bassin étudiées dans notre cas.

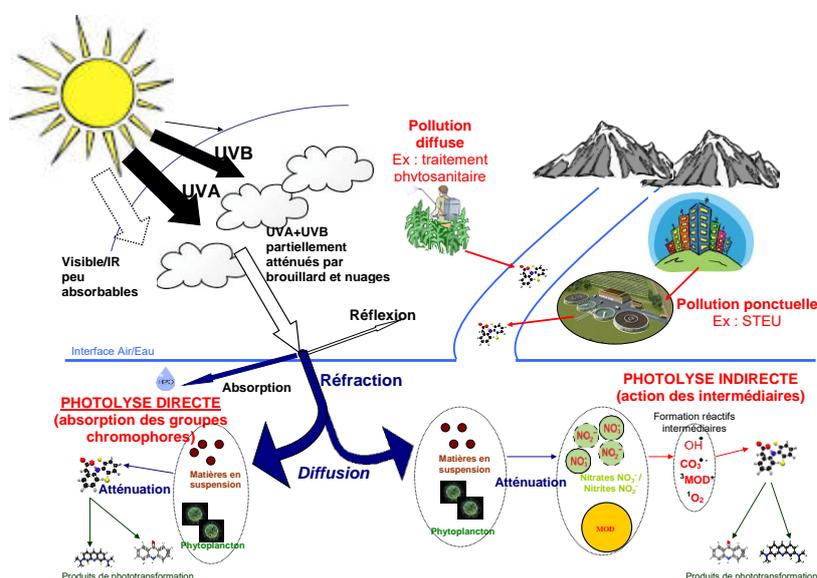


Figure 2 : Représentation schématique de l'action de rayons lumineux sur des molécules organiques contenues dans l'eau (d'après Mathon, 2016)

2. MATERIEL ET METHODES

Nous avons développé une stratégie expérimentale originale pour déterminer les constantes cinétiques d'une sélection de micropolluants organiques soumis à l'irradiation solaire et identifier la contribution de chacune des deux voies de photodégradation (i.e. directe et indirecte). Nous avons appliqué cette stratégie à deux saisons différentes, en mars et en juillet 2015, sur le premier bassin faiblement végétalisé de la ZRV de Marguerittes. Cette étude visait également à déterminer la hauteur d'eau maximum permettant de mobiliser le processus de photodégradation.

2.1. Choix des substances

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 parce que les concentrations initiales en entrée de station sont importantes. Le choix des substances a été réalisé notamment à partir des résultats des projets AMPERES¹, ARMISTIQ² et ECHIBIOTEB³ qui portaient sur plusieurs installations en France, réparties sur tout le territoire (occurrence, fréquence de détection et concentrations). Ces micropolluants sont majoritairement présents dans la phase dissoute, 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). Enfin, nous avons également sélectionné des micropolluants pouvant être analysés avec une méthode présentant 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 listés avec leurs propriétés physico-chimiques dans le Tableau 1. Ils regroupent des composés pharmaceutiques, des pesticides et certains des produits de dégradation de ces composés : 31 pharmaceutiques (9 antibiotiques, 1 anti-cancéreux, 3 anti-dépresseurs, 1 anti-diabétique, 7 anti-inflammatoires, 5 bêtabloquants, 1 bronchodilatateur, 1 diurétique, 3 hypolipémiants), 7 pesticides et 6 métabolites. Le tableau 1 présente également la longueur d'onde à laquelle l'absorbance de la molécule est maximale (λ_{max}) et le rendement quantique (Φ , i.e. capacité d'une molécule à se transformer suite à l'absorption d'un photon) lorsque ces valeurs sont disponibles.

¹ <http://projetamperes.cemagref.fr/>

² <https://armistiq.irstea.fr/>

³ <https://echibioteb.irstea.fr/>

Tableau 1 : Propriétés physico-chimiques des 44 molécules sélectionnées dans cette étude et paramètres liés à la photodégradation

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)
Azithromycine	C38H72N2O12	Antibiotique	748,98	2,44	<10 ³	9,6	-	-
Clarithromycine	C38H69NO13	Antibiotique	747,95	3,16	0,33	9,0	300-450	2,8.10 ⁻⁵
Clindamycine	C18H33CIN2O5S	Antibiotique	424,98	2,16	31	-	-	-
Erythromycine	C37H67NO13	Antibiotique	733,93	3,06	2,0.10 ³	8,9	350	4,0.10 ⁻⁴
Métronidazole	C6H9N3O3	Antibiotique	171,15	-0,02	9,5.10 ³	2,4	254	3,4.10 ⁻³
Norfloxacine	C16H18FN3O3	Antibiotique	319,33	-1,03	1,78.10 ⁵	-	296-450	4,3.10 ⁻²
Ofloxacine	C18H20FN3O4	Antibiotique	361,37	-0,39	2,8.10 ⁴	-	296-450	3,0.10 ⁻³
Sulfaméthoxazole	C10H11N3O3S	Antibiotique	253,28	0,89	610	-	290-800	4,3.10 ⁻³
Triméthoprime	C14H18N4O3	Antibiotique	290,32	0,91	400	6,6	254	1,2.10 ⁻³
Cyclophosphamide	C7H15Cl2N2O2P	Anticancéreux	261,09	0,63	1-5.10 ⁴	-	-	-
Carbamazépine	C15H12N2O	Anti-dépresseur	236,27	2,45	18	-	280-550	3,1.10 ⁻⁴
Diazépam	C16H13CIN2O	Anti-dépresseur	284,74	2,82	50	3,4	290-400	4,3.10 ⁻⁶
Oxazépam	C15H11CIN2O2	Anti-dépresseur	286,71	2,24	179	-	290-800	9,8.10 ⁻⁶
Metformine	C14H11N	Anti-diabétique	129,16	-1,4	1,0.10 ⁶	-	-	-
Alprazolam	C17H13CIN4	Anti-infl.	308,77	2,12	40	-	290-400	3,4.10 ⁻⁶
Amitriptyline	C20H23N	Anti-infl.	277,4	4,92	10	9,4	-	3,0.10 ⁻³
Diclofénac	C14H11Cl2NO2	Anti-infl.	296,15	4,51	2	4,2	200-450	6,6.10 ⁻²
Kétoprofène	C16H14O3	Anti-infl.	254,28	3,12	51	4,5	313	1,0.10 ⁻⁴
Naproxène	C14H14O3	Anti-infl.	230,26	3,18	16	4,2	Solaire	1,2.10 ⁻²
Paracétamol	C8H9NO2	Anti-infl.	151,16	0,46	1,4. 10 ⁴	9,4	300-400	4,6.10 ⁻²
Théophylline	C7H8N4O2	Anti-infl.	180,16	-0,02	7,4.10 ³	8,8	-	-
Acébutolol	C18H28N2O4	Bêtabloquant	336,43	1,71	259	9,4	-	-
Aténolol	C14H22N2O3	Bêtabloquant	266,34	0,16	1,33.10 ⁴	9,6	200-450	3,6.10 ⁻²
Métoprolol	C15H25NO3	Bêtabloquant	267,36	1,88	1,69.10 ⁴	-	238-579	8,9.10 ⁻¹
Propranolol	C16H21NO2	Bêtabloquant	259,34	3,48	62	9,4	290-700	5,2.10 ⁻³
Sotalol	C12H20N2O3S	Bêtabloquant	272,36	0,24	5,5.10 ³	-	228	-
Salbutamol	C13H21NO3	Bronchodilatateur	239,31	0,64	1,4. 10 ⁴	10,3	-	6,0.10 ⁻² - 3,0.10 ⁻³
Furosémide	C12H11CIN2O5S	Diurétique	330,74	2,03	73	3,0	-	-
Bézafibrate	C19H20CINO4	Hypolipémiant	361,82	4,25	2	3,3	-	-
Fénofibrate	C20H21ClO4	Hypolipémiant	360,83	5,19	250	-	-	-
Acide fénofibrique	C17H15ClO4	Hypolipémiant	318,75	4,00	9	-	313	2,0.10 ⁻⁶
Gemfibrozil	C15H22O3	Hypolipémiant	250,33	4,77	<10 ³	4,8	-	-
Atrazine	C8H14CIN5	Pesticide	215,68	2,61	35	-	280-400	1,0.10 ⁻²
Diméthoate	C5H12NO3PS2	Pesticide	229,26	0,78	2,5.10 ⁴	-	-	-
Diuron	C9H10Cl2N2O	Pesticide	233,09	2,68	49	13,6	312	3,4.10 ⁻²
Imidaclopride	C9H10CIN5O2	Pesticide	255,66	0,57	610	-	-	8,6.10 ⁻⁴
Isoproturon	C12H18N2O	Pesticide	206,28	2,87	70	-	365	9,7.10 ⁻³
Pirimicarbe	C11H18N4O2	Pesticide	238,29	1,40	970	-	-	-
Simazine	C7H12CIN5	Pesticide	201,66	2,18	6	1,6	254	6,0.10 ⁻²
Acétylsulfaméthoxazole	C12H13N3O4S	Métabolite	295,07	1,21	1,2.10 ³	-	-	-
Carbamazépine-EP	C15H12N2O2	Métabolite	252,27	1,26	-	-	-	-
Déisopropylatrazine	C5H8CIN5	Métabolite	173,6	1,50	6,2.10 ³	-	254	1,8.10 ⁻²
Désethylatrazine	C6H10CIN5	Métabolite	187,63	1,51	2,6.10 ³	-	254	5,9.10 ⁻²
3,4-Dichloroaniline	C6H5NCI2	Métabolite	162,02	2,69	338	-	-	-

Anti-infl. : Anti-inflammatoires ; '-': pas d'information disponible

*Les couples λ_{max} et rendement quantique (Φ) ont été trouvés dans la littérature, les sources bibliographiques sont disponibles dans Mathon, 2016.

2.2. Site d'étude

La ZRV étudiée est constituée de deux bassins en série avec des caractéristiques différentes. Le premier bassin possède une profondeur d'environ 1 mètre pour un volume total de 3000 m³ et un temps de séjour hydraulique moyen d'un jour. Le deuxième bassin possède une profondeur différenciée comprise entre 0,2 et 0,9 m, avec un temps de séjour similaire au premier bassin. Les photoréacteurs ont été immergés dans le premier bassin d'une ZRV contenant des eaux traitées (Cf. Figure 3). Le site a été sélectionné pour son ensoleillement important. Il est située 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) et en été (du 06-21 juillet 2015).



Figure 3 : Schéma de la ZRV de type bassin et localisation (en rouge) des photoréacteurs immergés dans le bassin (point rouge), l'entrée de la ZRV correspond au point 1 et la sortie au point 12.

2.3. Stratégie expérimentale : photoréacteurs immergés

La stratégie expérimentale a consisté à réaliser un suivi cinétique de l'élimination des micropolluants 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, $\lambda = 290-400$ 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 deux 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 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Les métabolites ont été dopés uniquement lors de la campagne d'hiver afin d'observer leur élimination lors de cette période et leur formation lors de l'été. 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 4). Des photoréacteurs recouverts de papier aluminium ont également été immergés à 10 cm de profondeur (Figure 4), 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.

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. 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, soit avec l'eau de la ZRV, soit avec de l'eau déminéralisée.



Figure 4 : 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 (à gauche) et Photoréacteurs « témoins » recouverts d'aluminium et immergés à -10 cm de profondeur (à droite)

Un schéma récapitulatif du design expérimental est proposé en Figure 5. 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.

Une structure en bois immergée a été retirée du bassin après chaque durée d'exposition. Le contenu des photoréacteurs a été immédiatement transféré dans des flacons en verre ambré pour éviter toute pénétration de rayon UV. Les flacons ont ensuite été transportés en glacières à 4°C aux laboratoires (Irstea). 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.

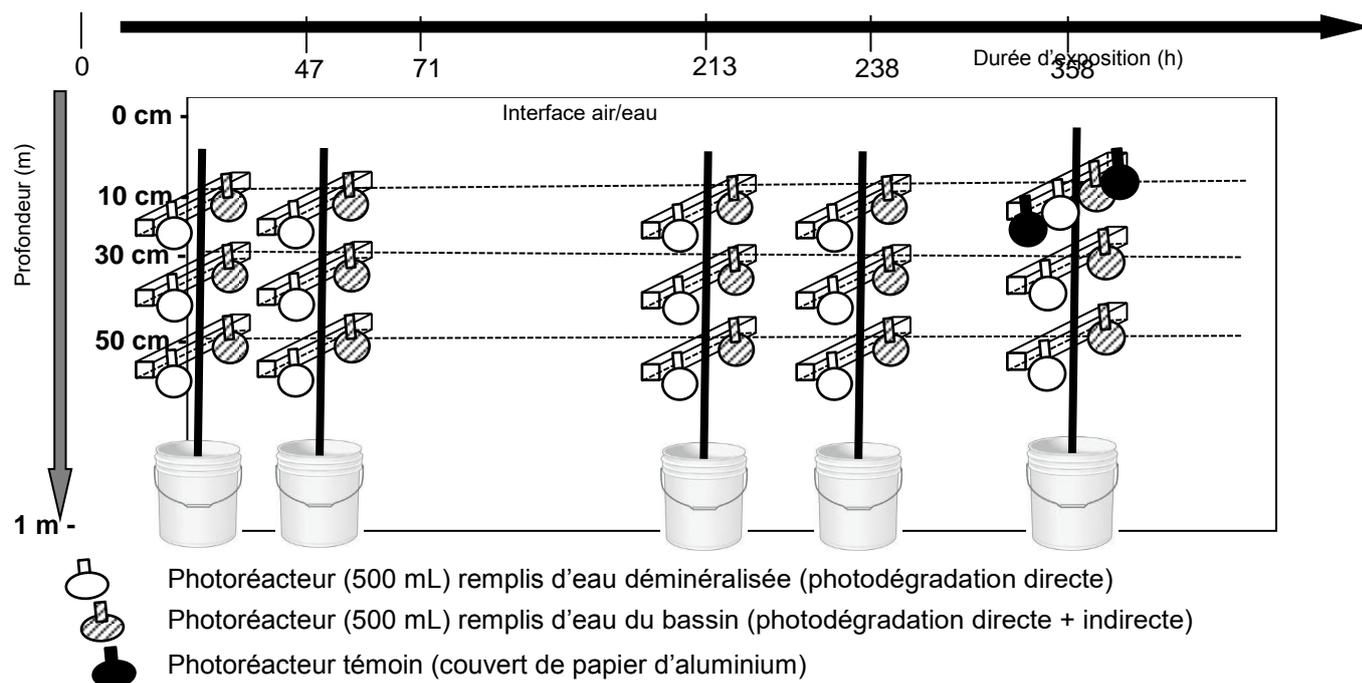


Figure 5 : Stratégie expérimentale pour étudier la photodégradation de micropolluants organiques en ZRV (exemple de la campagne de juillet 2015)

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). 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. De plus deux ballons par campagne ont été exposés dans le bassin à 10 cm de profondeur afin de suivre l'évolution des paramètres majeurs à l'intérieur du ballon. Aucune variation au cours du temps n'a été observée pour l'ensemble des paramètres mesurés.

La détermination de l'intensité lumineuse du lieu d'étude a été réalisée à l'aide de deux appareils fournissant une mesure directe. Le pyranomètre mesure l'intensité globale du rayonnement (UV visible, IR, 300-2800 nm) à la surface toutes les cinq minutes, et les exprime en $W.m^{-2}$ dans la gamme 0-2000 $W.m^{-2}$. Le spectroradiomètre (d'utilisation manuelle à la surface et à différentes profondeurs) mesure l'intensité lumineuse par intervalles de longueur d'ondes ce qui fournit ensuite les intensités de chaque gamme UV-A, UV-B et visible. 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).

2.4. Analyses chimiques

Les 44 micropolluants ont été analysés dans la fraction dissoute des eaux usées traitées et dans les échantillons d'eau déminéralisée car ces composés sont hydrophiles. A l'arrivée dans le laboratoire, les échantillons d'eaux ont été filtrés sur filtre (fibre 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 ($-18^{\circ}C$) 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). 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, de rendement d'extraction, de répétabilité et de reproductibilité (Mathon, 2016). 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.

En complément, les paramètres majeurs ont été analysés dès réception au laboratoire 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-}), hydrogencarbonates (HCO_3^-), chlorure (Cl^-), absorption spécifique des Ultra-Violet (SUVA) à 254 nm et chlorophylle A. En plus, les mesures de pH, de la température et de la conductivité ont été réalisées in situ avec des appareils portables.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Paramètres physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques mesurées à l'instant initial des campagnes de mars et de juillet sont présentés dans le Tableau 2. Les concentrations sont similaires entre les deux campagnes (MES, HCO_3^- , DCO, COT, COD, nitrites, pH et NKJ) à l'exception des paramètres SUVA, Chlorophylle A, chlorures, nitrates, ammonium et phosphates. Les différences de concentrations observées en ammonium et en phosphates n'influencent pas les mécanismes de photodégradation. En revanche, l'augmentation de la concentration en chlorophylle A d'un facteur 2 entre la campagne de mars et celle de Juillet indique une plus forte présence en phytoplanctons, entraînant une plus forte atténuation du rayonnement UV dans l'eau en été. La concentration en chlorure est plus importante en été, ce qui peut diminuer les performances de photodégradation (Mateus et al., 2000). La concentration en nitrate augmente de $2,75 \text{ mgN.L}^{-1}$ (été) à $8,05 \text{ mgN.L}^{-1}$ (hiver), permettant de générer une plus grande quantité de radicaux hydroxyles, ce qui favorise l'efficacité de la photodégradation indirecte. Enfin, il a été observé une plus forte valeur du SUVA lors de la campagne d'été. La matière organique dissoute présente dans le bassin était un peu plus chargée en composés aromatiques en été. A partir de cette information, plusieurs interprétations sont possibles. Une MOD avec plus de composés aromatiques augmente l'absorption des UV, défavorisant la photodégradation directe (effet écran) (Carlos et al. 2012), Cependant cette absorption des UV conduit à la formation de l'état triplet excité (Cf. Zoom 2) qui agit comme un oxydant puissant (Canonica et Laubscher, 2008 ; Zheng et al., 2012) et favorise la photodégradation indirecte.

Tableau 2 : Composition physico-chimique de l'eau du bassin étudié au cours de la campagne d'hiver et d'été 2015.

Paramètres	MES	HCO_3^-	DCO filtrée	COT	COD	SUVA (à 254 nm)	SUVA (à 280 nm)	Cl^-	N- NH_4^+	N- NO_2^-	N- NO_3^-	Azote Kjeldhal (NKJ)	P- PO_4^{3-}	Chlorophylle A	pH
Unités	mg/L	mg/L	mg O_2/L	mgC/L	mgC/L	L/cm/g_C	$[\] = \text{L/cm/g}_C$	mg/L	mgN/L	mgN/L	mgN/L	mgN/L	mgP/L	$\mu\text{g/L}$	
LQ	2,0	30	20	0,20	0,20			1,0	0,02	0,02	0,45	1,0	0,03		
Juillet	3,3	375	<LQ	8,5	7,35	3,01	2,42	225	1,07	0,11	2,75	2,5	0,45	70,2	7,5
Mars	3,0	350	<LQ	8,7	7,90	1,72	1,46	168	2,50	0,12	8,05	2,8	<LQ	34,2	7,9

Cette partie présente les temps de demi-vie (Tableau 3) calculés (cf. zoom 2) à partir des constantes cinétiques k pour 39 micropolluants quantifiés lors des expérimentations réalisées dans le bassin de la ZRV : 23 micropolluants documentés à 3 profondeurs (-10, -30 et -50 cm) et à deux périodes de l'année (en hiver 09-16 mars 2015, et en été 06-21 juillet 2015) ; 16 micropolluants partiellement documentés ; et, 5 produits de dégradation partiellement documentés. Puisque nous n'avons pas mesuré de dégradation significative (<10%) dans les photoréacteurs « témoin », cela exclut la présence d'un autre mécanisme d'élimination des micropolluants autre que la photodégradation. La phototransformation de l'atrazine, du sulfaméthoxazole, du diuron et de la carbamazépine en 5 produits de dégradation est également abordée. Ces valeurs ont été obtenues à 10 centimètres de profondeur. C'est en effet la zone la plus efficace pour la photodégradation.

3.2. Comparaison été / hiver

De façon globale pour l'ensemble des micropolluants étudiés, en hiver, les temps de demi-vie de photodégradation directe ont été significativement plus faibles (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, les temps de demi-vie de photodégradation directe+indirecte n'ont pas été différents (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. $2,8 \text{ mg N.L}^{-1}$ 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) et d'Andreozzi et al. (2003) pour le diuron et pour le propranolol, respectivement.

Une première classification avait été réalisée sur la base des temps de demi-vie de photodégradation directe trouvés dans la littérature (Mathon et al., 2016). 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. Ce classement a été utilisé pour évaluer la photodégradabilité des micropolluants étudiés (Cf. Tableau 3). Les trois groupes définis et le classement des micropolluants sont :

- **Groupe 1** « Rapide », c'est à dire les micropolluants 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** « Moyen », 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** « Lent », 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, avec une photodégradation plus importante l'été pour 7 d'entre eux : propranolol (Moyen -> Rapide) ; érythromycine, clindamycine, sotalol, métoprolol, aténolol et clarithromycine (Lent -> Moyen). A contrario, triméthoprime et carbamazépine sont passés du groupe 2 en hiver au groupe 3 en été (Moyen -> Lent), car ils sont principalement sensibles à la voie indirecte.

Parmi les micropolluants étudiés, seuls 9 étaient déjà documentés dans la littérature (Mathon et al. 2016). Le même classement a été obtenu sur la base des temps de demi-vie de la voie directe de cette étude 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 ($t_{1/2}$) pour 23 micropolluants. Ces différences de temps de demi-vie s'expliquent par la variation des structures chimiques des micropolluants. En effet, les micropolluants étudiés ne possèdent pas tous les mêmes groupements chromophores et leur capacité à absorber le rayonnement UV dépend de ces groupements. Une première approche explicitant ces différences a été abordée dans la thèse Mathon, 2016.

Tableau 3 : Bilan des temps de demi-vie ($t_{1/2}$) obtenus par photodégradation directe, et directe + indirecte, à 10 cm de profondeur, pour 39 micropolluants et pour 5 produits de dégradation, durant les campagnes d'hiver et d'été, avec classification en 3 groupes selon leurs $t_{1/2}$ directe + indirecte d'hiver, et comparaison avec le classement obtenu à partir des valeurs de la littérature (Mathon et al., 2016)

Micropolluant	Hiver (mars)				Été (juillet)			
	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	++	++
Furosémide**	0,9	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI
Norfloxacine**	PI	PI	PI	PI	6,3	1,8	PI	++
Fénofibrate**	PI	PI	PI	PI	6,2	6,2	PI	++
Naproxène**	PI	PI	PI	PI	10,8	10,6	PI	++
Pirimicarbe**	14,4	PI	PI	PI	4,2	6,2	PI	++
Ofloxacine**	PI	15,0	PI	+	19,8	23,0	PI	+
Propranolol	90,0	32,4	+	+	25,1	7,4	+	++
Sulfaméthoxazole	31,7	37,3	PI	+	15,6	45,1	PI	+
Acétylsulfaméthoxazole**	133	114	PI	-	PI	PI	PI	PI
Isoproturon	277	41,3	++	+	105	47,2	++	+
Carbamazépine	115	47,5	-	+	95,0	80,6	-	-
Carbamazépine-EP**	150,7	95	PI	-	PI	PI	PI	PI
Théophylline	154	57,8	PI	+	126	66,0	PI	+
Triméthoprim	135	61,9	PI	+	84,5	87,7	PI	-
Acébutolol	123	62,4	PI	+	73,7	23,8	PI	+
Imidaclopride**	19,1	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI
Gemfibrozil**	57,8	PI	PI	PI	PI	PI	PI	PI
Paracétamol**	131	PI	PI	PI	120	14,7	PI	+
Salbutamol	PI	PI	PI	PI	108	41,8	PI	+
Bézafibrate**	92,4	PI	PI	PI	161	56,8	PI	+
Azithromycine**	PI	PI	PI	PI	224	69,3	PI	+
Oxazépam	PI	72,2	PI	-	PI	PI	PI	PI
Sotalol	30,0	80,7	PI	-	85,6	32,4	PI	+
Amitriptylline**	PI	85,6	PI	-	PI	PI	PI	PI
Diuron	495	93,7	-	-	119	105	-	-
3,4-dichloroaniline (DCA)**	PI	30,4	PI	+	PI	PI	PI	PI
Clarithromycine	105	94,7	PI	-	73,7	36,7	PI	+

Micropolluant	Hiver (mars)				Été (juillet)			
	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
Erythromycine	19,7	102	PI	-	37,7	31,9	PI	+
Cyclophosphamide	111	110	PI	-	83,5	88,9	PI	-
Alprazolam**	PI	136	PI	-	PI	PI	PI	PI
Diazépam	433	150	+	-	115	141	+	-
Clindamycine	182	157	PI	-	88,9	31,9	PI	+
Simazine	117	173	-	-	130	223	-	-
Métoprolol	245	239	-	-	84,5	20,9	-	+
Aténolol	22,1	277	-	-	92,4	57,8	-	+
Atrazine	288	385	PI	-	150	330	PI	-
<i>Déséthylatrazine (DEA)**</i>	<i>PI</i>	<i>990</i>	<i>PI</i>	<i>-</i>	<i>PI</i>	<i>PI</i>	<i>PI</i>	<i>PI</i>
<i>Désysopropylatrazine (DIA)**</i>	<i>PI</i>	<i>533</i>	<i>PI</i>	<i>-</i>	<i>PI</i>	<i>PI</i>	<i>PI</i>	<i>PI</i>
Diméthoate	990	495	PI	-	95,0	187	PI	-
Metformine	PI	PI	PI	PI	495	770	PI	-

Significations des codes : (++) Groupe 1, temps de demi-vie de moins d'1 jour d'ensoleillement (< 9 h en hiver, et < 11 h en été) ; (+) Groupe 2, 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) ; (-) Groupe 3, 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

Italique : produit de dégradation

* : Mathon et al., 2016

** : micropolluants pour lesquels les résultats sont moins robustes (t_{1/2} non-disponible pour toutes les conditions)

Les temps de demi-vie obtenus pour 16 autres micropolluants sont également présentés dans le Tableau 3, et marqués d'un double astérisque. Pour ces micropolluants, des résultats partiels ont été obtenus sur une des séries d'échantillons (été, hiver) et ne permettaient pas d'étudier l'influence de la saison. Les données manquantes sont dues à des difficultés analytiques qui ne permettaient pas de rendre un résultat avec suffisamment de fiabilité. Comme précédemment, nous avons classé ces micropolluants selon leur temps de demi-vie obtenu en photodégradation directe+indirecte.

Lors de la campagne d'hiver, un 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. La classification sur la base des temps de demi-vie de la photodégradation directe uniquement a été possible pour 6 micropolluants (bézafibrate, furosémide, gemfibrozil, imidaclopride, paracétamol et pirimicarbe). Ainsi, 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 temps de demi-vie (direct ou direct + indirect) n'a pu être déterminé lors de la campagne d'hiver.

Lors de la campagne d'été, un 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 pirimicarbe). Enfin, il y a 5 micropolluants qui n'ont pas été classés car aucun temps de demi-vie (direct ou direct + indirect) n'a pu être déterminé (alprazolam, amitriptyline, furosémide, gemfibrozil et l'oxazépam)

3.3. Influence de la profondeur

Nous nous sommes d'abord 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 2.3. La Figure 6 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. rapport des intensités rayon mesuré (h) / rayon incident (h=0)].

Nous nous sommes intéressés à l'atténuation du rayon lumineux aux profondeurs de 50, 30 et 10 cm afin de juger si la quantité de photons permet d'initier la photodégradation (rayon mesuré / rayon incident > 0,1). Ce ratio a été déterminé à partir des expériences réalisées dans le bassin où il a été observé une très faible photodégradation après 90 % d'atténuation du rayon incident (Intensité lumineuse moyenne restante égale à 86 W.m⁻² en été et 63 W.m⁻² en hiver). La profondeur à laquelle la quantité de photons permet d'initier la photodégradation dépend de la longueur d'onde, de l'absorption par les molécules d'eau et de la concentration en matières en suspension, en matière organique ou en chlorophylle en raison de leur effet écran (Morris et al., 1995 ; Arts et al., 2000). A une profondeur de 10 cm, il reste 38% du rayonnement visible incident, 12% du rayonnement UVA et 18 % du rayonnement UVB. A 30 cm de profondeur il reste 18% du rayonnement visible incident, 2% du rayonnement UVA et 7 % du rayonnement UVB. Enfin, à une profondeur de 50 cm, il reste seulement 8% du rayonnement visible incident, 1% du rayonnement UVA et 7 % du rayonnement UVB. Ainsi, les rayons UVA semblent atténués sur une plus courte distance que les rayons UV-B.

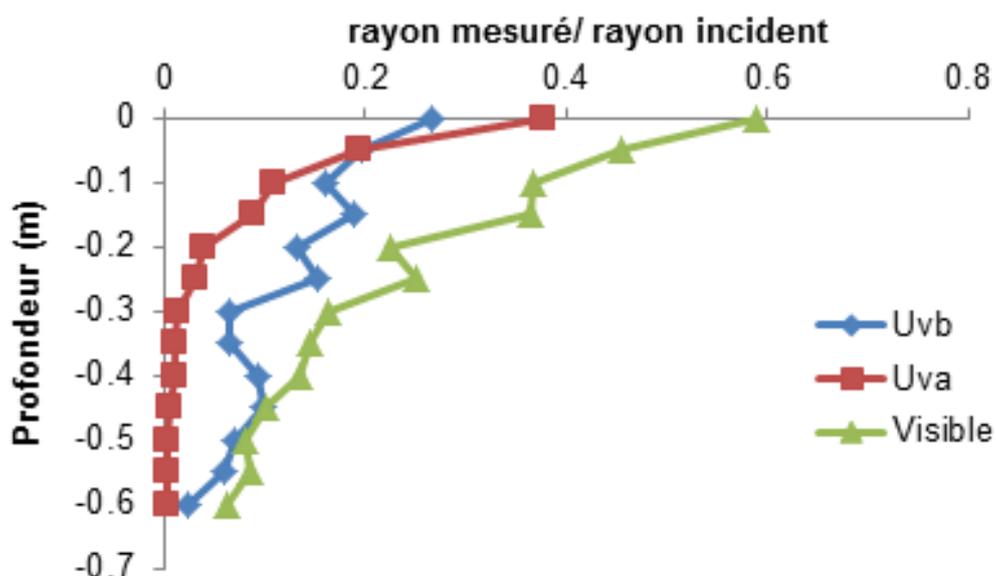


Figure 6 : Exemple d'évolution relative de l'intensité lumineuse dans l'eau par rapport au rayon incident, en fonction de la profondeur d'immersion dans le bassin de la ZRV (rayons UV_B [280-315nm], UV_A [315-400 nm] et visible [400-600 nm]), (mesures effectuées le 12/03/15 à 12h30 à l'aide du spectroradiomètre).

L'atténuation de l'intensité des rayons UV-A et B est très importante dans les 20 premiers centimètres d'eau, et ce jusqu'à 50 cm. Pour évaluer l'influence de la profondeur du bassin sur la photodégradation des micropolluants, la Figure illustre les évolutions de $\ln(\text{MP}/\text{MP}_0)$ en fonction du temps (voir Zoom 2) pour 3 micropolluants (diclofénac, propranolol et diuron), et pour 3 profondeurs (10, 30 et 50 cm), en été et en hiver.

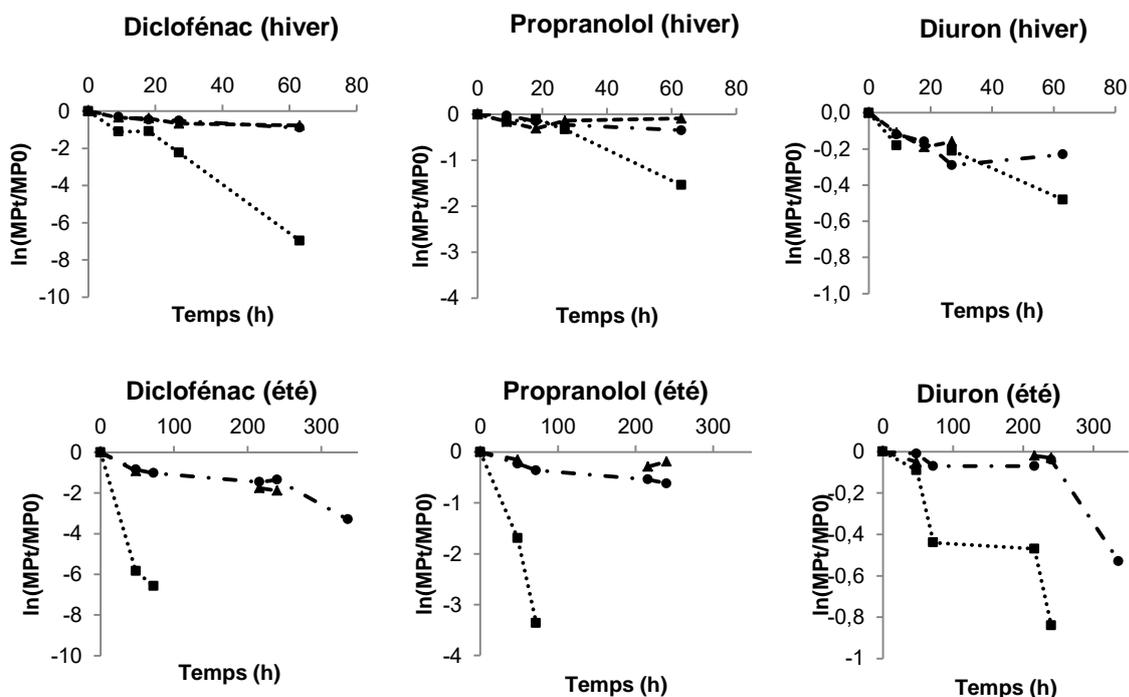


Figure 7 : Photodégradation Directe + Indirecte pour le diclofénac, le propranolol et le diuron à 10 cm (■), 30 cm (●) et 50 cm (▲) en hiver (haut) et en été (bas)

Comme présenté dans la Figure , l'élimination maximale est observée pour la profondeur d'immersion de 10 cm, alors que les éliminations sont nettement 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.

Le Tableau 4 présente les variations moyennes de temps de demi-vie observées à l'ensemble des micropolluants. Les tendances les 3 micropolluants s'appliquent plus généralement au comportement de l'ensemble des micropolluants avec 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 sont 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. Ainsi, y compris à de très faibles intensités lumineuses, à 30 voire à 50 cm, la photodégradation se déroule sans toutefois être très efficace.

Tableau 4: Variation moyenne des temps de demi-vie de photodégradation directe et directe + indirecte entre les profondeurs de 10, 30 et 50 cm en hiver et en été.

		10→30 cm	30→50 cm
t_{1/2} directe	Hiver	+ 30 %	=
	Eté	+57 %	=
t_{1/2} directe+indirecte	Hiver	+18 %	+20 %
	Eté	+69 %	+20 %

3.4. Produits de photodégradation

Les produits de dégradation sont rarement étudiés dans la littérature, et, les existantes proviennent d'essais réalisés en eau pure assez fortement dopés (Mathon et al., 2016). Aussi, dans cette partie, nous étudions le devenir, dans les eaux usées traitées, de 5 métabolites 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 calculés pour la campagne d'hiver, où ces substances avaient été dopées afin d'évaluer leur capacité à se photodégrader (valeurs en italique).

En revanche, lors de la campagne d'été, les substances n'ont pas été dopées afin de suivre uniquement leur formation au cours du temps. La Figure présente l'évolution des concentrations au cours de la campagne d'été.

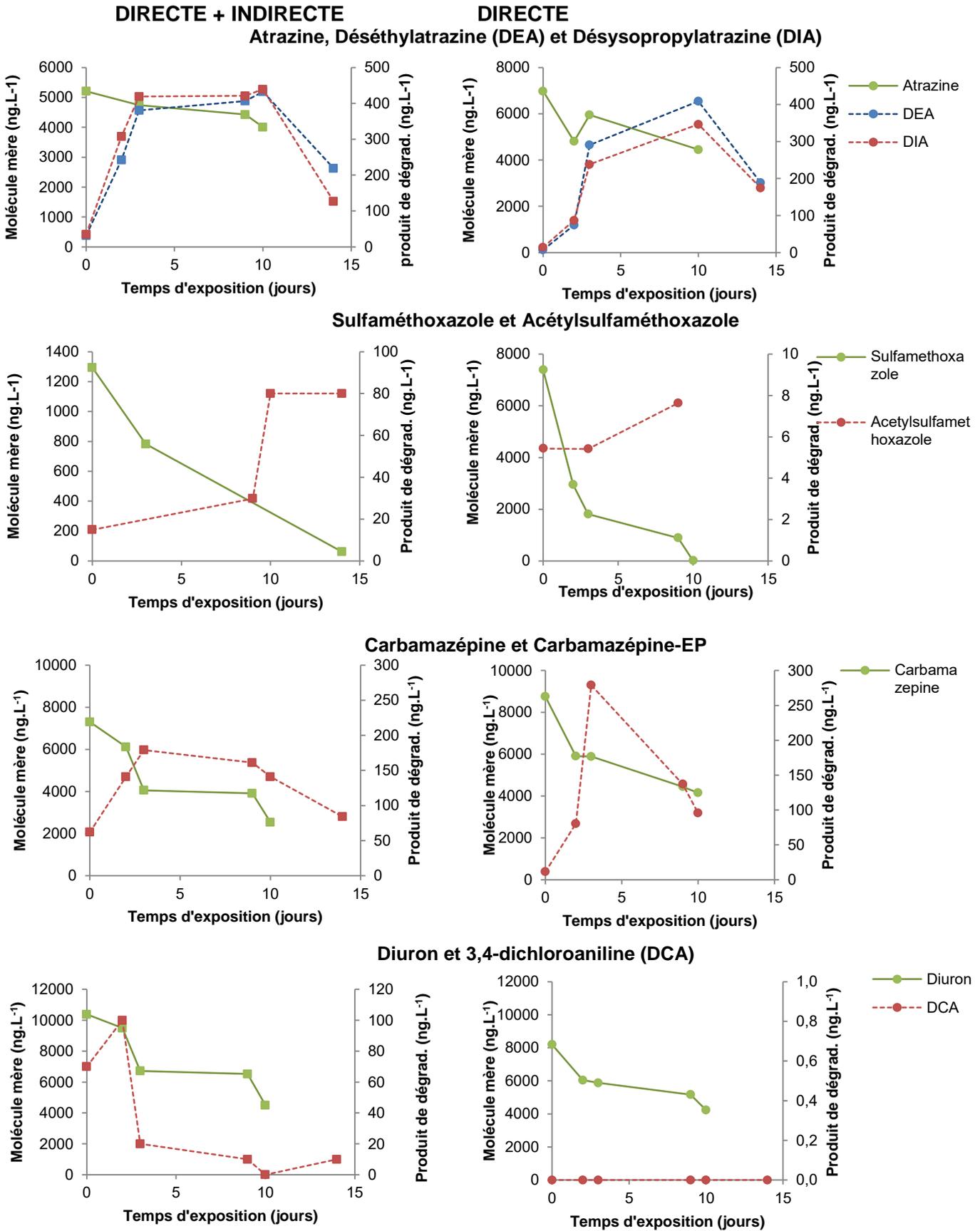


Figure 8 : Evolution de la concentration d'une sélection de micropolluants (vert) et des produits de dégradation (rouge et bleu), sous photodégradation directe + indirecte à gauche) et sous photodégradation directe (à droite) lors de la campagne d'été

On observe que l'atrazine se photodégrade au maximum à 36 % en déséthylatrazine (DEA) et 37 % en désisopropylatrazine (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 DEA et DIA vs. 6000 ng.L⁻¹ pour la molécule parent d'atrazine) et le maximum est atteint au 10^e jour d'exposition, pour ensuite diminuer. Mais, ces deux 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 voies directe + indirecte (concentration maximale 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 (concentration maximale mesurée 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 3^e jour d'exposition), et elle représente 6 à 7% de la carbamazépine dopée initialement.

Le diuron classé lentement photodégradable, a généré le produit de dégradation 3,4-dichloroniline (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 disparaît ensuite (moyennement photodégradable) car il semble plus photodégradable que la molécule mère. Même si la photodégradation n'apparaît pas très efficace pour éliminer le diuron, elle génère un produit de dégradation sensible à l'intensité lumineuse.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce travail a permis de documenter les temps de demi-vie de photodégradation directe et indirecte de 44 micropolluants organiques pharmaceutiques et phytosanitaires en présence de lumière solaire, à différentes profondeurs. Il a également permis de déterminer la voie de photodégradation prépondérante (directe ou indirecte), en été et en hiver pour 23 des micropolluants étudiés.

Ce travail a d'abord conclu que les molécules sont soumises à la photodégradation principalement dans les 10 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 disparaît 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 originale sur la base de la photodégradation directe+indirecte. Elle est composée de 3 groupes (rapide, moyen, lent) qui permet d'évaluer l'élimination d'un micropolluant au sein d'une ZRV. Nous avons également documenté le comportement de certains produits de photodégradation connus : l'atrazine, le sulfaméthoxazole et la carbamazépine génère des molécules plus lentement photodégradables (i.e. persistants) que les molécules mères.

Ce travail a permis d'évaluer la capacité de la photodégradation solaire à éliminer des micropolluants organiques réfractaires au traitement secondaire. Il a permis d'identifier les meilleures conditions pour favoriser ce processus en ZRV, à savoir une faible hauteur d'eau (30 à 50 cm) et un temps de séjour suffisamment élevé (≈15 jours). A l'avenir, nous pourrions donc commenter avec plus de précision les performances d'élimination des micropolluants en ZRV avec lame d'eau.

Les perspectives de ce travail consistent à établir un lien entre les performances de photodégradation

observées avec les conditions de fonctionnement du procédé, et, à prendre en compte plus précisément l'influence de la composition chimique de l'eau (ie matière organique, nitrates). Une autre perspective consiste en l'identification plus systématique des produits de dégradation générés par ces processus.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'Agence française pour la biodiversité AFB (anciennement Office national de l'eau et des milieux aquatiques ONEMA) pour son support financier à cette étude. Nous tenons également à remercier C. Crétollier, A. Daval, P. Bados, M. Arhror, M. Masson, A. Vandycke (Irstea) pour leur contribution à la collecte des échantillons et aux analyses chimiques et B. Laborie pour son assistance à la réalisation des tests statistiques.

REFERENCES

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

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.

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.

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., & Laubscher, H. U. (2008). Inhibitory effect of dissolved organic matter on triplet-induced oxidation of aquatic contaminants. *Photochemical and Photobiological Sciences*, 7 (5), 547-551.

Carlos, L., Mártire, D. O., Gonzalez, M. C., Gomis, J., Bernabeu, A., Amat, A. M., & Arques, A. (2012). Photochemical fate of a mixture of emerging pollutants in the presence of humic substances. *Water Research*, 46 (15), 4732-4740.

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.

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.

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

Gabet-Giraud, V., Miège, C., Choubert, J.M., Martin-Ruel, S.M. & 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

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

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

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

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.

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.

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.

Mailler, R., Gasperi, J., Vulliet, E., Buleté, A., Azimi, S., & Rocher, V. (2017). Evaluation de l'empreinte des rejets de STEP de l'agglomération parisienne en résidus pharmaceutiques et autres polluants émergents. *Revue L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances*.

Mateus, M. C. D., Da Silva, A. M., & Burrows, H. D. (2000). Kinetics of photodegradation of the fungicide fenarimol in natural waters and in various salt solutions: salinity effects and mechanistic considerations. *Water Research*, 34(4), 1119-1126.

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.

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.

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.

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.

Shankar, M.V., Néliu, S., Kerhoas, L., Einhorn, J. (2008). Natural sunlight NO₃⁻ / NO₂⁻ induced photo-degradation of phenylurea herbicides in water. *Chemosphere*, 71, 1461-1468.

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

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

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

Zheng, 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.

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 sont oxydées par des intermédiaires chimiques produits à partir de la matière organique ou des nitrates en présence de rayons ultraviolets (photolyse indirecte). Les lagunes de finition, et les zones de rejet végétalisée comprenant une tranche d'eau permanente, sont soumises au processus de photodégradation. Nous avons étudié quels sont les micropolluants organiques sensibles à la photodégradation dans ces procédés.

Cet article porte sur les processus de photodégradation directe et indirecte de micropolluants organiques en présence de lumière naturelle, à différentes hauteurs d'eau. Les différents mécanismes de photodégradation, et les facteurs d'influence, sont tout d'abord succinctement rappelés. Puis, nous détaillons la méthodologie de mesure des vitesses de photodégradation directe et indirecte mise au point dans le cadre de ce travail, pour mesurer l'efficacité de photodégradation solaire selon la profondeur d'immersion. Des photoréacteurs ont été exposés en mars et juillet 2015 sur la zone de rejet végétalisée de Marguerittes (30). Nous avons étudié le devenir de 39 micropolluants organiques, dont 32 pharmaceutiques, 7 pesticides, et 5 de leurs métabolites en photoréacteurs immergés. Les résultats démontrent que la photodégradation est efficace dans les 10 à 20 premiers centimètres d'eau. Une classification en 3 groupes a été élaborée pour caractériser la réactivité des micropolluants avec la lumière solaire : par exemple, le diclofénac se photodégradera en moins d'un jour, la carbamazépine entre 5 et 7 jours, et l'atrazine entre 30 et 40 jours. Une faible influence de la saison a par ailleurs été mise en évidence car la photodégradation indirecte plus importante en hiver compense la plus faible intensité lumineuse. Nous avons montré que 4 métabolites (déséthylatrazine, désysopropylatrazine, acétylsulfaméthoxazole et la carbamazépine-EP) étaient plus réfractaires à la photodégradation que leurs molécules mères.

MOTS-CLES

Photodégradation, micropolluants organiques, produits de dégradation, traitement des eaux usées, zone de rejet végétalisée, 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 and having an impact on the environment. Most of these compounds are photoactive, either due to their chemical structures able to be modified under the action of ultraviolet rays (direct photolysis); others are oxidized by chemical intermediates produced from the organic matter or nitrates in the presence of ultraviolet rays (indirect photolysis). The polishing ponds, and discharged planted areas with a permanent water column, are subjected to the photodegradation process. We have studied the organic micropollutants sensitive to photodegradation in these processes.

This article deals with the direct and indirect photodegradation of organic micropollutants under solar irradiation at different water depths. We first remember the main mechanisms that drive photodegradation in surface water and their influence factors. Then, we present an innovative on-site experimental protocol to investigate the contribution of direct and indirect photodegradation process occurring in the water column of discharged planted areas. Photoreactors were exposed in March and July 2015 on the discharged planted area of Marguerittes (30).

We studied the fate of 39 organic micropollutants, including 32 pharmaceuticals, 7 pesticides, and 5 of

their metabolites in immersed photoreactors. The results show that photodegradation is effective in the first 10 to 20 centimeters of water. A classification in 3 groups has been developed to characterize the reactivity of micropollutants with sunlight: for example, diclofenac will photodegrade in less than one day, carbamazepine between 5 and 7 days, and atrazine between 30 and 40 days. A low influence of the season was also highlighted because the greater indirect photodegradation in winter is compensated by the lowest light intensity. We have shown that 4 metabolites (desethylatrazine, desisopropylatrazine, acetylsulfamethoxazole and carbamazepine-EP) were more persistent compared to their parent compounds.

KEY-WORDS

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