

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG



ÉCOLE DOCTORALE MATHEMATIQUES, SCIENCES DE L'INFORMATION ET DE L'INGENIEUR

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur, de l'Informatique et de l'Imagerie

THÈSE présentée par :

Maximilien NUEL

Soutenue le : 19 Septembre 2017

pour obtenir le grade de : Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline/ Spécialité : Génie des procédés – Traitement des eaux

Devenir des résidus médicamenteux et de leurs métabolites au sein des Zones de Rejet Végétalisées (ZRV)

THÈSE dirigée par : **Mr WANKO Adrien** et co-dirigée par : **Mr HEINTZ Dimitri**

MCF-HDR, ICUBE - UDS

IR-HDR, IBMP

RAPPORTEURS: Mme BUDZINSKI Hélène

Directrice de recherche, EPOC Mme GROMAIRE Marie-Christine Directrice de recherche, LEESU

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Mme CASELLAS Magalie **Mr BERNIER Francois**

MCF-HDR, ENSIL Professeur, IBMP

Résumé

Les Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) sont identifiées comme une des principales sources de rejet de résidus médicamenteux dans l'environnement suite à une épuration incomplète. Depuis 2009, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse encourage la mise en place de Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) entre le rejet de la STEU et le milieu récepteur. Cependant, elles ne constituent pas réglementairement une étape du dispositif de traitement. De ce fait, leurs capacités d'abattement des différentes formes de pollution y sont encore peu étudiées et leur conception souvent réalisée de manière très empirique. Afin de combler ce manque de retours d'expériences, ce projet de recherche avait pour objectif d'apporter de nouvelles connaissances sur leur fonctionnement et leurs capacités d'épuration. Ainsi, pendant deux années, les performances de deux sites d'études, composés chacun de filtres plantés de roseaux (FPR) et d'une ZRV ont été évaluées par l'intermédiaire de campagnes d'échantillonnage des matrices liquides et solides. Parallèlement, des essais de traçage ont permis de caractériser l'évolution des modèles d'écoulement de trois sites incluant les deux précédents, en lien avec le vieillissement des ouvrages.

Les résultats mettent en évidence que la ZRV de type mare permet un complément d'épuration significatif sur les matières en suspension (notamment en temps pluie), les nitrates et le phosphore total. *A contrario*, une ZRV de type « mare puis noue » a montré une tendance à dégrader la qualité des eaux. Ce dernier ouvrage est cependant actuellement fortement comblé, réduisant ainsi sensiblement les temps de séjour moyens, ce qui est susceptible de limiter les processus de dégradation.

Concernant les résidus médicamenteux, un nombre important de rendements d'épuration compris entre 30 et 70 % ont été observés au sein des ZRV, avec des maximums en été et des minimums en hiver. On peut également noter la présence importante de rendements d'épuration nuls et de quelques phénomènes de relargage. En revanche, au regard des abattements observés sur les FPR en amont, la contribution des ZRV à l'épuration globale du site était inférieure à 30 % du flux de micropolluants. Pour la ZRV de type « mare puis noue », la réduction observée des volumes d'eau rejetés au milieu naturel a été corrélée avec une augmentation des concentrations en résidus médicamenteux. Par ailleurs, les plantes échantillonnées ont montré une capacité d'absorption des médicaments propre à chaque espèce étudiée. Quant aux boues, elles ont eu tendance à interagir de manière dynamique avec les micro-polluants : adsorption en été et relargage en hiver. Enfin, les résultats des traçages saisonniers montrent que le régime d'écoulement dans la ZRV de type mare est principalement influencé par l'accumulation progressive de boues alors que la ZRV de type noue semble plus sensible aux variations météorologiques saisonnières. Il a aussi été observé que le type « mare » permet une atténuation des pics de traceur (assimilable à un polluant conservatif) plus importante que les types « noue » et « mare puis noue ».

Abstract

Wastewater Treatment Plants (WWTP) are considered as one of the most important pharmaceutical compound discharges into the environment, due to incomplete degradation processes. Since 2009, French Water Agencies, promote Surface Flow Treatment Wetlands (SFTWs) at the outlet of WWTPs, between the WWTP and the receiving aquatic environment. In this configuration, they are not considered as a regulatory treatment step. Thus, their removal efficiencies are not well investigated and their design and sizing are empirical. To overcome these lacks of knowledge, the aim of this study was to bring new elements about their global operations and their pollutant removal efficiencies. During two years, the removal efficiencies of two full-scale WWTPs, composed by two stages vertical flow constructed wetland (VFCW) and their SFTW, were monitored thanks to liquid and solid sampling sessions. At the same time, many tracer studies were carry out on three SFWTS, including the two last, to qualify and to quantify seasonal and ageing effects the hydraulic behavior throughout the seasons.

The results showed that suspended solid (especially in rainy days), nitrate and total phosphorus are retained in a SFTW (a pond). In contrary, water quality is degraded in a SFTW (a pond fallowing by a vegetated ditch). Actually, this last one study site is almost filled, thus the mean residence time is reduced and should limit degradation processes.

In regard to pharmaceutical compounds, SFTW removal efficiency rates ranged from 30 to 70% with maximum values in summer and minimum values in winter. It can be noted an important number of null values and few releases. The SFTW removal efficiency contributions to VFCW were inferior to 30%. SFTW (pond fallowing by a vegetated ditch) inflow reductions were correlated with an increase of drug compound concentrations in the outflow. Furthermore, there was a specific absorption of these micro pollutants by plants whereas there were dynamic interactions between sampled mud and drugs residues with an adsorption during summer and a release during winter. Lastly, aging effects by mud accumulation in SFTW, as a pond, was highlighted thanks to seasonal tracer measurement. However the mean residence time of a pond fallowing by the vegetated ditch was more influenced by seasonal weather conditions. We also observed that SFTW (pond) allow a better mitigation of pic tracer (which can be considered to a conservative pollutants) than a SFTW (pond fallowing by a vegetated ditch).

Table des matières

I Introduction

11	II État de l'art 2				
1 Les substances médicamenteuses : de la production au milieu naturel					
	1.1	Définition des micro-polluants pharmaceutiques	26		
	1.2	Consommation de médicaments	26		
		1.2.1 Consommation mondiale	26		
		1.2.2 Focus sur la consommation à usage vétérinaire	26		
		1.2.3 Consommation française	27		
	1.3	Chaine de production et utilisation des médicaments en France	28		
		1.3.1 Production	28		
		1.3.2 Distribution et devenir	28		
		1.3.3 Métabolisation des médicaments et élimination	29		
	1.4	Rejet des médicaments dans l'environnement	30		
		1.4.1 Pollutions ponctuelles	30		
		1.4.2 Pollutions diffuses	32		
	1.5	Conclusion du chapitre	33		
2	\mathbf{Les}	résidus pharmaceutiques dans l'Environnement	35		
	2.1	Moyen de détection des micro-polluants	36		
	2.2	Constat de la contamination environnementale	36		
	2.3	Les milieux contaminés	37		
		2.3.1 L'atmosphère	37		
		2.3.2 Les sols	37		
		2.3.3 Les eaux résiduaires	38		
		2.3.4 Les eaux de surfaces	42		
		2.3.5 Les eaux marines	43		
		2.3.6 Les eaux souterraines	43		
		2.3.7 Les eaux de consommation	44		
		2.3.8 Les sédiments	44		
	2.4	Les risques toxicologiques pour l'environnement	45		
	2.5	Conclusion du chapitre	48		
3	\mathbf{Les}	Zone de Rejet Végétalisée : contexte, définition et fonctionnalité	49		
	3.1	Contexte réglementaire	50		
		3.1.1 L'assainissement en France	50		
		3.1.2 Les ZRV	50		
	3.2	Historique	51		
	3.3	Typologie	51		
		3.3.1 Les FPRvv	51		
		3.3.2 Les ZRV	52		
	3.4	Mise en œuvre des ouvrages	52		
		3.4.1 Focus sur les plantes des ZRV	53		
		3.4.2 Focus sur l'hydraulique	54		
		3.4.3 Focus sur le sol	56		
	3.5	Performances d'épuration sur les polluants usuels des EU	56		
		3.5.1 Définition	56		

	3.5.2	Obligations réglementaires
	3.5.3	Capacité d'épuration des ZRV
3.6	Perfor	mances d'épuration des résidus pharmaceutiques
	3.6.1	Observations générales
	3.6.2	Les résidus médicamenteux dans les ZRV
3.7	Concl	usion du chapitre
3.8	Conch	usion de la partie « État de l'art »
3.9	Object	tifs du projet de recherche

III Matériels et méthodes

65

1	Cho	$\mathbf{pix}, \mathbf{des}$	scription et instrumentation des sites d'étude pour l'évaluation des pe	r-
	forn	nances	des ZRV	69
	1.1	Panel	des sites d'études	70
	1.2	Critèr	es de choix des sites	70
	1.3	Les co	mmunes raccordées aux STEU étudiées	71
		1.3.1	La commune de Liebsdorf	71
		1.3.2	Le SIA de Lutter et de Raedersdorf	71
		1.3.3	Le SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken	72
	1.4	Filière	e de traitement des STEU : les FPRvv	72
		1.4.1	Capacités de traitement	72
		1.4.2	Performances attendues	73
	1.5	Traite	ment complémentaire : les ZRV	73
		1.5.1	Objectifs attendus lors de leur mise en œuvre	73
		1.5.2	Conception et dimensionnement	74
		1.5.3	ZRV de la commune de Liebsdorf	74
		1.5.4	ZRV du SIA de Lutter et de Raedersdorf	75
		1.5.5	ZRV du SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken	76
		1.5.6	Synthèse des caractéristiques de la topographie des ZRV	78
		1.5.7	Végétation des ZRV	78
		1.5.8	Exploitation des ZRV	80
	1.6	Le mil	lieu récepteur des eaux en sortie des ZRV	80
		1.6.1	Commune de Liebsdorf	80
		1.6.2	SIA de Lutter et de Raedersdorf	81
		1.6.3	SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken	82
	1.7	Straté	gies de prélèvement	82
		1.7.1	Détail du programme d'échantillonnage	83
		1.7.2	Échantillonnage des plantes	. 83
		1.7.3	Échantillonnage de la boue	84
		1.7.4	Échantillonnage des eaux en entrée et en sortie	. 84
	1.8	Acquis	sition des données abiotiques	. 87
		1.8.1	Données météorologiques	. 87
		1.8.2	Données physico-chimiques	. 89
	1.9	Evalua	ation des performances d'épuration	. 89
		1.9.1	Polluants usuels des EU recherchés	. 89
		1.9.2	Protocoles analytiques	90
		1.9.3	Traitement de données	90
		1.9.4	Caractérisation qualitative et quantitative des EU	91
	1.10	Extrac	ction des médicaments des différentes matrices étudiées	92
		1.10.1	Conditionnement des échantillons	92
		1.10.2	Extraction des micro-polluants	. 94
	1.11	Analys	ses des échantillons	96
2	Ider	ntificat	ion et quantification des chaines métabolomiques des résidus médic	a-
-	mer	iteux	non et quantimeation des chames metabolomiques des residus medie	 97
	2.1	Critèr	e de choix des substances médicamenteuses	98
	<u>~,</u> 1	2.1.1	Études internationales	98
		2.1.2	Études européennes	98
		2.1.2	Études nationales	98
		0		00

		2.1.4 Études locales
		2.1.5 Médicaments indisponibles
		2.1.6 Substances médicamenteuses métabolisées
	2.2	Méthodologie d'analyse par UPLC-MSMS
		2.2.1 Principe de fonctionnement
		2.2.2 Préparation de la machine
		2.2.3 Détection des standards
		2.2.4 Rinçage du système
		2.2.5 Estimation de la sensibilité d'analyse :
		2.2.6 Quantification des molécules détectées
	2.3	Traitement des données
		2.3.1 Rendement d'abattement
		2.3.2 Organisation des résultats
3	Mét	thodes d'analyses de la dynamique saisonnière des modèles d'écoulement au
	sein	n des ZRV 109
	3.1	Identifier les flux entrants et sortants
		3.1.1 Flux entrants \ldots
		3.1.2 Flux sortants \ldots \ldots \ldots 111
	3.2	Caractériser les modèles d'écoulement 112
		3.2.1 Distribution des temps de séjour (DTS)
		$3.2.2 Principe de fonctionnement \dots 113$
	3.3	Protocole expérimental
		3.3.1 Choix du traceur
		3.3.2 Acquisition des DTS $\ldots \ldots \ldots$
	3.4	Fréquence des mesures
	3.5	Traitement des données
		3.5.1 Calcul des concentrations
		3.5.2 Calcul des DTS
		3.5.3 Temps de séjour moyen
		3.5.4 Indice de court-circuit $\ldots \ldots \ldots$
		3.5.5 Taux de récupération du traceur 118
		3.5.6 Variance centrée σ_C^2
		3.5.7 Modélisation systémique
		3.5.8 Volume accessible $\ldots \ldots \ldots$
		3.5.9 Volume mort
		3.5.10 SPA
		3.5.11 STR
		3.5.12 ATR
	3.6	Comparaison inter-saisons et inter-sites 120
	3.7	Comparaison des courbes DTS par le Dynamic Time Warping

IV Résultats

123

1	Éffe	ets de la saisonnalité et du vieillissement sur le comportement hydraulique des	
	ZRV	V - Analyses des campagnes de traçages <i>in situ</i> 128	5
	1.1	Régimes d'écoulement dans le type « noue » : Liebsdorf	6
		1.1.1 Bilan hydrique	6
		1.1.2 Taux de récupération du traceur 120	6
		1.1.3 Analyse qualitative des DTS 12	7
		1.1.4 Analyse quantitative des paramètres de transport	8
	1.2	Régimes d'écoulement dans le type « mare puis noue » : Falkwiller	0
		1.2.1 Bilan hydrique	0
		1.2.2 Taux de récupération du traceur 13	1
		1.2.3 Analyse qualitative des DTS 13	1
		1.2.4 Analyse quantitative des paramètres de transport	3
	1.3	Régimes d'écoulement dans le type « mare » : Lutter	4
		1.3.1 Conclusion de la publication	6
	1.4	Comparaison des DTS inter-sites 14	6

		1.4.1	Mare vs noue : Lutter vs Liebsdorf	146
		1.4.2	« Mare puis noue » vs noue : Falkwiller vs Lutter	146
		1.4.3	\ll Mare puis noue \gg vs noue vs mare : Falkwiller vs Liebsdorf vs Lutter	147
	1.5	Conclu	usion du chapitre	148
	_			
2	Tray	vaux pi	réliminaires à la détection de résidus médicamenteux dans les différente	es
	mat	rices li	lquides et solides	149
	2.1	Extrac	tion des médicaments	150
		2.1.1	Echantillons testés	150
		2.1.2	Lavage de la verrerie	150
		2.1.3	Conditionnement des échantillons	150
		2.1.4	Extraction des médicaments	151
	2.2	Analys	e des médicaments	153
		2.2.1	Choix des médicaments	153
		2.2.2	Méthode de détection des médicaments	153
	2.3	Résulta	ats	154
		2.3.1	Méthodologies	154
		2.3.2	Matrices liquides	156
		2.3.3	Matrices solides	156
	2.4	Mise e	n application des méthodologies	156
		2.4.1	Occurrence and distribution of 83 pharmaceuticals in water, sediments, inverte-	
			brate and plants in a constructed Wetland ecosystem	156
		2.4.2	Résumé de la publication	187
	2.5	Conclu	usion du chapitre	187
3	Cap	acités	d'épuration des polluants usuels par les FPRvvs et leurs ZRV associée	s189
	3.1	Les per	rformances d'épuration des FPRvv	190
		3.1.1	Taux de charge et taux de dilution	190
		3.1.2	Bilan hydrique	191
		3.1.3	Evolution des concentrations en entrée et sortie des FPRvv	192
		3.1.4	Épuration des polluants usuels par les FPRvv	194
		3.1.5	Influences des concentrations dans les EU sur les capacités d'épuration	196
	3.2	Les per	rformances d'épuration des ZRV	198
		3.2.1	Seasonality vs. typology in SFTW : battle of the influences on global performance	es198
		3.2.2	Conclusion de la publication	220
	3.3	Abatte	ements complémentaire de la pollution par les ZRV	220
		3.3.1	Abattements complémentaire de la ZRV de Lutter	220
		3.3.2	Abattements complémentaire de la ZRV de Falkwiller	221
	3.4	Conclu	ision du chapitre	223
4	\mathbf{Cap}	acités	d'épuration des résidus pharmaceutiques par les FPRvv	225
	4.1	Rappel	l des conditions de prélèvement et de leur codification	226
		4.1.1	Caractéristiques des campagnes de prélèvement	226
		4.1.2	Qualité des EU : Taux de charge et de dilution	227
	4.2	Présen	ce de résidus médicamenteux dans les EU	227
		4.2.1	EU de Falkwiller	227
		4.2.2	EU de Lutter	228
		4.2.3	Saisonnalité de la diversité des médicaments	229
	4.3	Render	ments d'épuration des FPRvv de Falkwiller	230
		4.3.1	Performances d'épuration en temps sec	231
		4.3.2	Performances d'épuration en temps de pluie	236
	4.4	Render	ments d'épuration des FPRvv de Lutter	240
		4.4.1	Performances d'épuration en temps sec	240
		4.4.2	Performances d'épuration en temps de pluie	245
		4.4.3	Focus sur les performances d'épuration lors du colmatage des FPR du deuxième	
			étage	246
	4.5	Conclu	usion du chapitre	248

5	Cap	acités	d'épuration et de dispersion des résidus pharmaceutiques par les ZRV	249
	5.1	Deven	ir des résidus médicamenteux dans la ZRV de Lutter	250
		5.1.1	Seasonal and aging effect on the behavior of 86 drugs in full-scale Surface Treat-	
			ment Wetland : removal efficiencies and distribution in plants and sediments .	250
	~ ~	5.1.2	Résumé de la publication	262
	5.2	Deven	ir des résidus médicamenteux dans la ZRV de Falkwiller	262
		5.2.1	Variation du nombre de médicaments dans les eaux en entrée et sortie de ZRV	262
		5.2.2	Distribution des medicaments dans les plantes et la boue	263
		5.2.3	Capacités d'épuration de la ZRV de Falkwiller	268
		5.2.4	Caracterisation des molecules par leur concentration et rendements d'epuration	070
		595	Considerant les nux	212
		0.2.0	caracterisation des molecules par leur concentration et rendements d'épuration	974
	53	Porte	complémentaires d'énuration des ZRV au FPRay	274
	0.0	531	Parts complémentaires movennes d'épuration des ZRV au FPRvy	275
		5.3.1	Effet du vieillissement et des saisons sur la ZRV de Lutter	270
		5.3.2	Effet du vieillissement et des saisons sur la ZRV de Falkwiller	278
	5.4	Conch	usion du chanitre	280
	0.1	eonen		-00
\mathbf{V}	С	onclu	sion générale	281
•	U	onera	sion generale	201
A	ppen	\mathbf{dices}		287
\mathbf{A}	Éléı	nents	de bibliographie sur les FPRvv	289
	A.1	Focus	sur le rôle des plantes	289
	A.2	Focus	sur les plantes	289
	A.3	Focus	sur l'hydraulique	290
		A.3.1	Le mode d'alimentation de la filière	290
		A.3.2	Les hauteurs d'eau	290
		A.3.3	Le TSH	290
	A.4	Focus	sur le sol	290
	A.5	Capac	ité d'épuration des FPRvv	291
	A.6	Les ré	sidus médicamenteux dans les FPRvv	291
		A.6.1	Abattements observes	291
		A.6.2	Abattements des residus medicamenteux fonction des performances sur la pol-	000
		162	Dent du sel	292
		A.0.5	Part des plantes	292
		A.0.4	ran des plantes	292
В	Coû	its de o	construction des STEU et des ZRV des sites suivis	295
\mathbf{C}	Ficł	ne tech	nique : Échantillonneur Isco Avalanche	297
D	Ficł	ne tech	unique : Capteur de niveau ultrason LNU0300-7-80X	301
Е	Ficł	ne tech	nique : Sonde YSI 6820V2 & 6920V2	307
Г -	T 101	re teen		001
F,	Ficł	ne - Vi	site bilan sur une STEU et ZRV	311
G	Pro	tocole	de lavage de la verrerie	313
н	Mes	sure de	es volumes et de boue	315
T 7	тт	• _ 4		0 4 1
V.	ιL	liste (ies publications	341

Table des figures

1	Schéma de l'organisation possible d'une station de traitement des eaux usées, suivie d'une zone de rejet végétalisée.	21
1.1	Origines et circulations potentielles de la pollution en substances médicamenteuses dans les eaux et le sol [230]	31
3.1	Schéma de principe de la vue de profil et de dessus d'une STEU de type FPR à deux	
	étages de traitement suivis d'une ZRV (exemple d'une mare).	52
3.2	Classification des filières extensives de traitement des eaux usées [400]	53
3.3 ショ	Variation des profondeurs des 7D V nour favoriser la variátió florale [8]	54 54
3.4 3.5	Liste non exhaustive de plantations adaptées aux différents milieux de la ZRV [8]	55
3.6	Variété florale se développant sur des pentes faibles en fonction de l'humidité du sol [96].	56
3.7	Formule topologique du kétoprofen.	59
1.1	Critères scientifiques et pratiques de choix des sites d'études.	70
1.2	Localisation des sites d'études (Extrait google.com/maps)	71
1.3	Schéma de la ZRV de Liebsdorf.	74
1.4	De gauche à droite : ZRV de Liebsdorf aux mois de juillet et de janvier 2015 - M. NUEL (2015)	74
1.5	Schéma de la ZRV de Lutter avec les entrées et sorties d'eau s'effectuant via des canaux	
16	De gauche à droite : 7 RV de Lutter aux mois de juillet puis de janvier 2015 M NUEL	()
1.0	(2015)	75
1.7	Coupe longitudinale de la ZRV de Lutter lors de sa mise en service.	76
1.8	Schéma de la ZRV de Falkwiller avec localisation des prises de vue des photographies de la figure 1.9 et les entrées et sorties d'eau s'effectuant respectivement via un canal venturi et un seuil triangulaire - M NUEL (2017)	77
1.9	Cheminement des écoulements dans la ZRV de Falkwiller - M. NUEL (01/2016).	77
1.10	De gauche à droite : ZRV de Liebsdorf aux mois de juillet 2009 et d'octobre 2011 - Photographie AFRM	70
1 11	De gauche à droite : ZBV de Lutter aux mois d'août 2009 et de novembre 2010 -	19
1.11	Photographie AERM.	79
1.12	De gauche à droite : entrée puis sortie de la ZRV de Falkwiller en 2010 - Photographie	80
1.13	Vue aérienne extraite de geoportail.fr et photographie du milieu récepteur des eaux de	00
	la STEU de Liebsdorf - M. NUEL (2011).	81
1.14	Vue aérienne de geoportail.fr et photographie du milieu récepteur des eaux de la STEU	
	de Lutter - M. NUEL (2011)	81
1.15	Vue aérienne de geoportail.fr et photographie du milieu récepteur des eaux de la STEU de Falkwiller - M. NUEL (09/2016).	82
1.16	Schéma de la ZRV de Lutter avec localisation des prélèvements de plantes et de sol - M. NUEL (2017).	84
1.17	Schéma de la ZRV de Falkwiller avec localisation des prélèvements de plantes et de sol	
	ainsi que la prise de vue des photographies de la figure 1.9 - M. NUEL (2017)	85
1.18	Schéma des points de prélèvement d'eau lors des bilans 24 h	85
1.19	Mesure de la hauteur d'eau dans le canal venturi en sortie de STEU (ou entrée de ZRV)	
	à Lutter en juillet 2016 et prélèvement d'eau asservi à la mesure du débit - M. NUEL	0.0
	$(0\ell/2010)$	86

1.20 1.21	Seuil à section triangulaire en sortie de ZRV à Falkwiller - M. NUEL (05/2016) Stations météorologiques de Falkwiller (droite) et de Lutter (gauche) - M. NUEL	87
1.21	(11/2016)	88
1.22	Sonde YSI positionnée en entrée de ZRV à Lutter - Respectivement : Ysi.com et M. NUEL (03/2016)	89
1.23	Règles de calcul des rendements d'épuration en fonction des incertitudes d'analyses.	91
1.24	Schéma séquentiel du protocole de conditionnement des échantillons d'eau.	93
1.25	Schéma séquentiel du protocole de conditionnement des échantillons de boue.	94
1.26	Schéma séquentiel du protocole de conditionnement des échantillons de plantes	94
1.27	Schéma de principe de l'extraction des micro-polluants à quatre voies vue de côté - M. NUEL	95
2.1	Principe de fonctionnement de l'UPLC-MSMS.	102
2.2	De gauche à droite : exemple de colonne HSST3 et de pré-colonne - Waters.com.	103
2.3	Schéma de la méthodologie employée pour détecter les médicaments à l'UPLC-MSMS.	104
2.4	Molécule du trytophane CAS N°73-22-3 (standard externe de qualité normative).	105
2.5	Molécule du Ro 48-8071 fumarate (N° CAS : 161582-11-2)	106
2.6	Variation de l'aire de RO pour une concentration constante de 11 μ g/mL au cours d'une série d'analyse	106
27	Exemple de la gamme étalon du bisoproloi exprimée avec des aves bi-logarithmiques	107
2.8	Méthodologie employée pour l'extrapolation des quantités de substances médicamen-	101
	teuses contenues dans les échantillons à partir des données UPLC-MSM	108
2.9	Classes de performances d'épuration et codes couleurs associés	108
3.1	Flux entrant et sortant d'une ZRV - M. NUEL	110
3.2	Comptage du débit en entrée de la ZRV, via le canal venturis et une sonde US, lors de	
	la campagne de traçage de décembre 2015 à Liebsdorf - M.NUEL $(12/2015)$	111
3.3	DTS obtenues pour une injection sous forme d'impulsion d'un traceur conservatif [357]	112
3.4	Réalisation des gammes étalons à Liebsdorf le $12/2015$ - M. NUEL	115
3.5	Gamme étalon de l'UR portée par la lampe 1 lors de la campagne de traçage du 12/2015 à Falkwiller.	115
3.6	Influence de la température de l'eau sur la détection de plusieurs traceurs d'après Smart	110
0.7	[342].	110
<u>১</u> .(১০	Mesure de la nuorescence des eaux en sortie de ΣRV	110
3.8 2.0	Frequence de mesure des D15 sur les ZRV.	117
5.9	Exemple de l'interet du Dynamic 1 îne warping $(D1W)$ [194]	121
1.1	Cumuls des volumes d'eau écoulés en entrée et en sortie de la ZRV de Liebsdorf lors	197
19	Distributions des Tomps de Sóiour (DTS) obtenues lors des différentes compagnes de	127
1.4	tracagos dans la ZBV de Liebedorf	198
13	Photographies de la ZRV de Liebsdorf lors des campagnes de tracages	130
1.0	Cumuls des volumes d'eau écoulés en entrée et en sortie ainsi que des hauteurs d'eau	100
1.1	évaporées et potentiellement évapotranspirées de la ZBV de Falkwiller lors des cam-	
	pagnes de tracages.	131
1.5	Distributions des Temps de Séjour (DTS) obtenues lors des différentes campagnes de	
1.0	tracages dans la ZRV de Falkwiller.	132
1.6	Photographie de la mare lors de la campagne de tracage de juillet 2015 à Falkwiller.	132
1.7	Photographie de la mare lors de la campagne de tracage de décembre 2015 à Falkwiller.	133
1.8	DTS adimentionnalisées par le rapport des volumes transitant dans les ZRV par le	
	volume total de la ZRV pour les ZRV de Liebsdorf, Lutter et de Falkwiller	147
2.1	Protocole d'extraction des médicaments par cartouche SPE	152
3.1	Taux de charge organique et hydraulique lors des campagnes de prélèvement - Site de	101
9.0	Lutter	191
3.2	laux de charge organique et hydraulique lors des campagnes de prélèvement - Site de	100
? ?	Palkwiller	192
ე .ე	évapotranspirée, évaporée et précipitée sur les sites de Lutter et Falkwiller	193

3.4	Évolution des concentrations en polluants usuels lors des campagnes de prélèvement sur les sites de Lutter et de Falkwiller	194
3.5	Rendements d'épuration des polluants usuels	195
3.6	Évolution des rendements d'épuration de l'azote global (NGL) par les FPRvv	196
3.7	Évolution des rendements d'épuration du phosphore total (Pt) par les FPRvv	196
3.8	Analyse en composantes principales des rendements d'épuration, des concentrations entrées et sorties de la ZRV de Lutter	197
3.9	Analyse en composantes principales des rendements d'épurations, des concentrations	
	entrées et sorties de la ZRV de Falkwiller	197
3.10	Moyenne des parts d'abattement de la ZRV de Lutter pour les polluants usuels	221
3.11	Moyenne des parts d'abattement de la ZRV de Falkwiller pour les polluants usuels	222
4 1		
4.1	Concentrations movemes des medicaments ($\mu g/L$) relevees au cours du suivi des per-	220
4.9	Nombre de gubitances médicamenteuras relation de la EU en sours du guini des	229
4.2	Nombre de substances medicamenteuses relevees dans les EU au cours du suivi des	<u> </u>
4.9	performances d'equivation du FFRVV de Faikwiner (a.) et de Lutter (b.) $\ldots \ldots \ldots$	230
4.5	Evolution des concentrations des medicaments (μ g/L) detectes fors de chaque campagne de prélèvement dens les FIL de Felluviller (a) et de Lutter (b)	<u> </u>
4 4	Der demente d'énuration mourant des résidue médicamenteurs observée en terrers son dere	230
4.4	le EPDrug de Fallamiller	<u></u>
45	Rendements d'énuration moveme observée par compagne de prélèvement de temps see	292
4.0	at regroupés par classes de performances sur la EPRuy de Fallwiller	933
4.6	Bondoments d'épuration des médicaments regroupés par classes de performances rela-	200
4.0	véas au cours des campagnes de prélèvement de temps sec sur le FPRvy de Falkwiller	234
17	Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur rendements	204
4.1	d'énuration movens (Bend) des concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi	
	que des écarts-types associés (respectivement Rend ET, Cin ET et Cout ET) observés	
	sur le FPRvy de Falkwiller en temps sec	235
48	Bendements d'épuration movens des résidus médicamenteux observés en temps de pluie	200
1.0	dans le FPBvv de Falkwiller.	237
4.9	Bendements d'épuration movens observés par campagne de prélèvement en temps de	201
1.0	pluie et regroupés par classes de performances sur le FPRvv de Falkwiller.	237
4.10	Rendements d'épuration des médicaments regroupés par classes de performances re-	
	levées au cours des campagnes de prélèvement de temps de pluie sur le FPRvv de	
	Falkwiller.	238
4.11	Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur rendements	
	d'épuration moyens (Rend), les concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi	
	que les écarts-types associés (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET) observés	
	sur le FPRvv de Falkwiller en temps de pluie	239
4.12	Deuxième étage de traitement de la STEU de Lutter colmaté lors du prélèvement du	
	5. Wint 16 \ldots	240
4.13	Rendements d'épuration moyens des résidus médicamenteux observés en temps sec dans	
	le FPRvv de Lutter.	241
4.14	Rendements d'épuration moyens observés par campagne de prélèvement de temps sec	
	et regroupés par classes de performances sur le FPRvv de Lutter	242
4.15	Rendements d'épuration des médicaments regroupés par classes de performances rele-	
	vées au cours des campagnes de prélèvement de temps sec sur le FPRvv de Lutter	243
4.16	Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur rendements	
	d'épuration moyens (Rend), des concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi	
	que des écarts-types associés (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET) observés	0.1.1
4 4	sur le FPRvv de Lutter en temps sec.	244
4.17	Taux d'abattement des medicaments lors du temps de pluie sur le FPRvv de Lutter.	246
4.18	Taux d'abattement des medicaments lors du colmatage du deuxième étage du FPRvv	0.45
	de Lutter le 5.Wint16	247
5.1	Nombre de résidus médicamenteux détectés dans les eaux en entrée et en sortie de la	
0.1	ZRV de Falkwiller sur l'ensemble des campagnes de prélèvement.	263
5.2	Concentrations movennes (en $\mu g/L$) en résidus médicamenteux dans les eaux en entrée	200
	et en sortie de la ZRV de Falkwiller	264

5.3	Nombre de médicaments détectés dans les plantes et la boue sur l'ensemble des cam- pagnes de prélèvement sur la ZBV de Falkwiller	265
5.4	Photographie du plant de saule prélevé le 3 Aut 15 à Falkwiller - M NIEL ($02/11/2105$)	266
5.5	Concentrations moyennes (en ng/g) en résidus médicamenteux dans les 5 plantes de la ZRV de Falkwiller, avec : a : Balsamine de l'Hymalaya, b : Iris, c : Jonc, d : Jussie et	200
	e : Saule.	267
5.6	Concentrations moyennes (en ng/g) en résidus médicamenteux dans l'échantillon de boue de la ZRV de Falkwiller.	268
5.7	Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur concentra-	
5.8	tion moyenne dans les plantes et boue étudiées à Falkwiller	269
	willer	270
5.9	Rendements d'épuration moyens (calculés à partir des flux), regroupés par campagne	
	de prélèvement et par classe de performance, de la ZRV de Falkwiller	271
5.10	Rendements d'épuration moyens (calculés uniquement à partir des concentrations), re- groupés par campagne de prélèvement et par classe de performance, de la ZRV de	
	Falkwiller	272
5.11	Rendements d'épuration des médicaments regroupés par classess de performances au cours des campagnes de prélèvement sur la ZBV de Falkwiller	273
5.12	Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction des concentrations movennes dans les eaux en entrée et en sortie de ZBV ainsi que des taux d'abattement	210
	moyens observés sur la ZRV de Falkwiller	274
5.13	Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction des concentrations	211
0.10	movennes dans les eaux en entrée et en sortie de ZRV ainsi que des taux d'abattement	
	moyens observés (sans les débits) sur la ZRV de Falkwiller	275
5.14	Parts d'abattement moyennes du flux de micro-polluants des EU par les FPRvv et les	
	ZRV et parts rejetées à la rivière	277
5.15	Parts d'abattements moyens des flux de micro-polluants les plus fréquents contenus	
	dans les EU par la ZRV de Lutter	279
5.16	Parts d'abattement moyens des flux de micro-polluants les plus fréquents contenus dans les EU par la ZRV de Falkwiller	279
	-	

H.1 Quadrillage de la ZRV de Lutter pour la mesure de la bathymétrie - M. NUEL07/2016.315

Liste des tableaux

$1.1 \\ 1.2 \\ 1.3$	Consommation en tonnes de médicaments à usage vétérinaire en Europe en 2004 [208]. Ventilation de la consommation de soins et de biens médicaux en 2014 (www.leem.org). Principales iscongrupes du cutochrome P450 impliquées dans la métabolisme des médi	27 27
1.0	caments (liste non exhaustive) [292]	30
2.1	Concentrations moyennes d'antibiotiques détectées dans les EU [381]	39
2.2	Médicaments retrouvés dans les eaux de consommation dans le monde jusqu'en 2005 [183].	. 44
2.3	Médicaments retrouvés dans les eaux de consommation en France jusqu'en 2008 [303,377].	. 44
$2.4 \\ 2.5$	Médicaments retrouvés dans les sédiments de rivières. \ldots \ldots \ldots Toxicité des classes thérapeutiques sur l'environnement aquatique (Approche par le CE_{E0}) ??	44 47
	2230/	~.
3.1	Performances d'épuration réglementaires pour les STEU des petites collectivités de moins de 2 000 EH [280].	57
1.1	Nombre d'Équivalent Habitant (EH) ayant servi de base pour le dimensionnement des	70
1.0	FPRvv des collectivites etudiees.	72
1.Z 1.2	Charges avant servi de base pour le dimensionnement des STEU.	(Z 73
1.0	Parformances d'épuration des STEU attendues en temps sec puis en temps de pluie	73
1.5	Caractéristiques hydrauliques de la ZBV de Liebsdorf (comprenant les deux noues).	74
1.6	Caractéristiques physiques d'une noue de la ZRV de Liebsdorf.	75
1.7	Caractéristiques hydrauliques de la ZRV de Lutter.	76
1.8	Caractéristiques physiques de la ZRV de Lutter	76
1.9	Caractéristiques physiques de la ZRV de Falkwiller	78
1.10	Synthèse des caractéristiques physiques des ZRV suivies	78
1.11	Méthodes analytiques utilisées par le LEE	90
$2.1 \\ 2.2$	Liste des médicaments, et sources bibliographiques associées, recherchés dans ces travaux. Nombre de médicaments recherchés par classe thérapeutique selon les classements ATC	.101
	et pharmacothérapeutique	101
2.3	Profil du gradient d'élution des solvants A et B	103
2.4	Exemple de la gamme étalon du bisoprolol.	106
3.1	Dilution à préparer pour la SRB - Extrait du protocole interne au laboratoire "Etalon-	
	nage du fluorimètre - $30/07/2013$ "	114
3.2	Dilution à préparer pour l'UR - Extrait "Etalonnage du fluorimètre" $30/07/2013$	114
1.1	Moyennes et écart-types des paramètres physicochimiques relevées pendant les cam- pagnes de tracages en sortie de la ZBV de Liebsdorf.	127
1.2	Paramètres de transport calculés lors des différentes campagnes de traçages sur le site	100
1.3	Moyennes et écart-types des paramètres physicochimiques relevés lors des campagnes	129
1 4	de traçages dans la ZKV de Falkwiller	131
1.4	de Liebsdorf.	133
$2.1 \\ 2.2$	Synthèse des tests d'extractions des médicaments réalisés lors des travaux préliminaires. Liste des médicaments recherchés dans les travaux préliminaires	$\begin{array}{c} 152 \\ 153 \end{array}$

2.3	Nombre de médicaments contenus dans les matrices liquides et solides via différents solvants après la première filtration sur cartouche	155
2.4	Nombre de médicaments contenus dans les matrices liquides et solides via différents solvants après la seconde filtration sur cartouche	155
4.1	Récapitulatif des campagnes de prélèvement et de leur codification.	226
4.2	Molécules regroupées par fréquence de détection dans les EU du SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken.	228
$4.3 \\ 4.4$	Molécules regroupées par fréquence de détection dans les EU du SIA de Lutter-Raedersdord Caractérisation des médicaments en fonction de leur rendement d'épuration moyen et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie du FPRvv de Falkwiller en temps	f228
4.5	sec	235 236
4.6	Composition des groupes de médicaments rassemblés en fonction de leur rendement d'épuration moyen et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie du FPRvv	200
4.7	de Falkwiller en temps de pluie	239
4.8	FPRvv à Falkwiller	240
4.9	de leur concentration moyenne en entrée et en sortie du FPRvv de Lutter en temps sec. Caractérisation des groupes de médicaments obtenus lors du temps sec sur le FPRvv à Falkwiller	244 245
5.1	Molécules regroupées par fréquence de détection dans les eaux en entrée de la ZRV de Falkwiller.	263
5.2	Composition des groupes de médicaments rassemblés grâce à leur concentration moyenne dans les échantillons solides de la ZRV de Falkwiller	267
5.3	Caractérisation des groupes des médicaments obtenus en considérant les concentrations moyennes des échantillons solides de la ZRV de Falkwiller	269
5.4	Composition des groupes de médicaments rassemblés en fonction de leur rendements moyens, calculés à partir des flux, et de leur concentration moyenne en entrée et en	
5.5	sortie de la ZRV de Falkwiller	273
5.6	des flux de médicament	274
	moyens, calculés à partir des concentrations uniquement, et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie de la ZRV de Falkwiller	275
5.7	Caractérisation des groupes de médicaments obtenus dans la ZRV de Falkwiller à partir des concentrations uniquement des médicaments	276
A.1	Performances d'épuration (rendements et concentrations dans l'eau dépolluée) de la filières FPRvv attendues puis observées par [7]	291
A.2	Concentrations de médicaments mesurées dans les sols, sédiments et gravier de FPR horizontaux et verticaux par [383]	293
B .1	Coûts des STEU et ZRV des sites d'études.	295

Liste des abréviations

Δ	Pente de la courbe de pression de vapeur à température moyenne de l'air			
Δ_v	Variation du volume d'eau dans la ZRV			
γ	Constante psychrométrique			
\overline{t}	Temps de séjour moyen			
Φ	Débit adimensionnalisé			
σ_C^2	Variance centrée			
θ	Temps adimensionnalisé			
A_{Rejet}	Part rejetée			
A_{STEU}	Part d'abatement FPRvv			
A_{ZRV}	Part d'abatement ZRV			
C_{in}	Concentration en entrée d'ouvrage			
C_{out}	Concentration en sortie d'ouvrage			
CO_{inST}	TEU Charge organique reçue			
CO_{nom}	inal Capacité de traitement organique de référence			
e_a	Pression de vapeur actuelle de l'air			
e_s	Pression de vapeur saturante			
ET_{SZ}	Évapotranspiration de référence			
R_C	Rendement d'épuration calculé à partir des concentrations			
R_n	Densité de chaleur reçue au niveau des plantes			
R_V	Rendement d'épuration calculé à partir des flux			
t_1	Temps de première apparition du traceur en sortie d'ouvrage			
T_P	Temps de séjour théorique ou temps de passage			
u_2	Vitesse du vent			
V_{inSTE}	$_U$ Volume d'eau entrée STEU reçu			
V_{in}	Volume d'eau écoulé en entrée d'ouvrage			
V_{j}	Volumier Journalier			
V_{min}	Volume minimum journalier			
$V_{nominal}$ Volume d'eau entrée STEU de référence				
V_{out}	Volume d'eau écoulé en sortie d'ouvrage			
А	Surface de la ZRV			
ACP	Analyse en composantes principales			
AERM	Agence de l'Eau Rhin-Mesuse			
AFBD	FW Adaptive Feature Based Dynamic Time Warping			
AINS	Anti-inflammatoires non stéroïdiens			

- ATC Anatomique, Thérapeutique et Chimique
- ATR Rétention du traceur par surface
- BCF Facteur de Bioaccumulation
- C'(Φ) DTS exprimé en foc
ntion de Φ
- C(t) Concentration du traceur calculée à l'instant t
- CA Chiffre d'Affaire
- CE_{50} Concentration efficace pour 50 % des individus (CE_{50})
- CW Constructed Wetland
- CYP Cytochrome P450
- DBO5 Demande Biologique en Oxygène en 5 jours
- DCO Demande Chimique en Oxygène
- DDTW Derivative Dynamic Time Warping
- DO Dévesoir d'orage
- DTS Distrbution des Temps de séjour
- DTW Dynamic Time Warping
- E Capacité d'évaporation de l'air
- E(t) DTS à l'instant t
- ECP Eaux Claires Parasites
- EH Equivalents Habitants
- ETP Évapotranspiration
- EU Eaux usées
- FBDTW Feature Based Dynamic Time Warping
- FPRh Filtre Plantés de Roseaux à écoulement Horizontal
- FPRvv Filtres plantés de roseaux à écoulement vertical et à deux étages de traitement
- G Densité de chaleur reçue au niveau du sol
- GC Chromatographie Gazeuse
- ICPE Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
- IGAS Inspection générale des affaires sociales
- IMS Institue for Healthcare Informatics
- IRM Imagerie par Résonance Magnétique
- IRSS Inhibiteur de la recapture sélectives de la sérotonine
- K Coefficient propre au type de plante étudiée
- K_D Constante de dissociation
- K_{OC} Coefficient de partage avec le carbone organique
- Kow Coefficient de partage octanol-eau
- LC Chromatographie Liquide
- LEE Laboratoire d'Etude des Eaux
- LEEM Les Entreprises du Médicament
- LOREAT LORraine Eau Assistance Technique
- LQ Limite de Quantification
- M Masse de traceur injectée

- M_{out} Masse de traceur récupérée en sortie d'ouvrage
- MeOH Méthanol
- MNU Médicament Non Utilisé
- MRM Multi Reaction Monitoring
- MS Spectrométrie de Masse
- NADPH nicotinamide phosphate rédui
- NGL Azote global
- $\rm NH^{4+}$ Azote ammoniacal
- NHC Nouvel Hôpital Civil
- NK Azote de Kjeldahl
- NO_2^- Les Nitrites
- NO_3^- Les Nitrates
- OMS Organisation Mondiale de la Santé
- PCB Polychlorobiphényles
- Pe Nombre de Péclet
- Pt Phosphore total
- Q(t) Débit instantané mesuré à l'instant t
- R Taux de récupération du traceur
- R² Coefficient des régressions linaires
- RP Réacteur Piston
- RPA Réacteur Parfaitement Agité
- SATESE Service d'Assistance Technique aux Exploitants de Station d'Épuration
- SIA Syndicat Intercommunal d'Assainissement
- SIR Single Ion Recording

SIVOM Syndicat Intercommunal à Vocation Multiple

- SPA Atténuation Spécifique du Pic
- SPE Solid Phase Extraction
- SRB Sulforodhamine B
- STEU Stations d'Epuration des Eaux Usées
- STR Rétention du traceur par unité de volume
- STR Rétention du traceur par volume
- T Température de l'air
- t Durée depuis le début de la mesure
- TCH Taux de Charge Hydraulique
- TCO Taux de Charge Organique
- TD Taux de dillution
- TR Temps de Rétention
- TSH Temps de Séjour Hydraulique
- u Vitesse du vent
- UPLC-MSMS Ultra Performance Chromatographic Liquide mass spectometry
- UR Uranine
- UV Ultra-Violet
- V Volume en eau estimé de la ZRV
- V_A Volume accessible
- V_M Volume mort

Première partie Introduction

Depuis des décennies, la consommation de médicaments dans les pays développés est en large progression, un large panel de substances actives est aujourd'hui concerné. Cette consommation est due entre autres, aux progrès thérapeutiques, à une facilité d'accès aux produits, aux soins ainsi qu'aux services médicaux. Cependant, après la consommation de ces composés et une fois leurs objectifs curatifs ou préventifs atteints, les médicaments sont éliminés par les voies naturelles du corps et sous différentes formes. Selon les molécules, certaines d'entre elles sont élimées inchangées alors que la majorité des substances actives est métabolisée en un ou plusieurs nouveaux composés : les métabolites. L'ensemble de ces molécules et bien d'autres non issues des rejets corporels sont acheminées via les réseaux de collecte des Eaux Usées (EU) aux Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU). Une partie de ce flux de micro-polluants n'est pas stockée et/ou dégradée par les STEU et est donc rejetée au milieu naturel. L'étendue de la contamination environnementale qui en découle, est largement documentée dans la littérature et touche plusieurs milieux et compartiments du vivant. Des concentrations allant du ng.L-1 au μ g.L-1 ont été rapportées et cela, qu'importe la classe thérapeutique du médicament observé. De plus, la présence de certains de ces composés dans les milieux aquatiques représente un risque éco-toxicologique avéré (cas des hormones, antibiotiques ou antidépresseurs, par exemple). En France, les STEU ont été identifiées comme l'une des sources de cette pollution dans l'environnement les plus importantes.

Parmi ces STEU mises en œuvre pour le traitement des EU résiduaires afin de répondre aux attentes réglementaires en matière d'assainissement, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) favorise le recours à des procédés de types extensifs pour les collectivités de moins de 2 000 habitants. Ces procédés sont peu gourmands en énergie et leurs mécanismes de dépollution sont davantage issus du génie écologique. Parallèlement à ces obligations réglementaires, l'AERM incite ces mêmes collectivités à implanter des Zones de Rejet Végétalisées (ZRV), entre la STEU et le milieu récepteur superficiel, lors de la mise en conformité de leur système d'assainissement collectif (figure ?? page ??).



Figure 1 – Schéma de l'organisation possible d'une station de traitement des eaux usées, suivie d'une zone de rejet végétalisée avant le rejet des eaux dans le milieu naturel superficiel, pour une collectivité de moins de 2000 habitants.

Ces ZRV ne font actuellement pas partie du périmètre légal de la STEU, mais servent de milieu intermédiaire entre le rejet de la STEU et le milieu naturel. Elles se rapprochent des zones humides mais se différencient de ces dernières en recevant des eaux de STEU et non « naturelles ». Leur fonctionnement est basé sur les principes du génie écologique et peuvent être de formes variées (mare, noue, prairie, etc). Plusieurs effets mécaniques ont pu être observés, comme par exemple, un effet bassin tampon lors de forts événements pluvieux avec un écrêtement du pic du débit d'eau et une restitution lente des eaux au milieu naturel superficiel. Aussi, des performances d'abattement de la pollution usuelle y sont attendues grâce à leurs capacités d'infiltration, d'évaporation et/ou d'évapotranspiration des eaux ainsi qu'à la présence de nombreux processus de dégradation écologiques. Cependant, les capacités d'abattement des polluants usuels et des résidus médicamenteux par les ZRV sont encore peu documentées. Par ailleurs, leur mise en œuvre récente sur le bassin hydrographique Rhin-Meuse date de 2009 et peu d'études ont permis d'apprécier leur vieillissement tant sur leurs performances d'épuration que sur l'évolution des modèles d'écoulement qui y règnent. Enfin, les guides de recommandations techniques et scientifiques pour leur dimensionnement et entretien sont eux aussi encore peu nombreux.

Par son financement à ce projet de recherche, l'AERM a souhaité combler ce manque de retours d'expériences en évaluant le fonctionnement de trois STEU (Filtres Plantés de Roseaux à deux étages et à écoulement vertical (FPRvv) suivi d'une ZRV) de son bassin hydrographique, tant sur les volets des modèles d'écoulement que sur leurs capacités d'abattement de la pollution globale (paramètres globaux et résidus pharmaceutiques). Ce projet aborde la question du devenir de plus de 80 résidus médicamenteux et de quelques métabolites, issus de la consommation humaine, à travers l'étude des matrices liquides (eaux) et solides (invertébrés, plantes et boues) composant ces ouvrages. L'atteinte de cet objectif est passée par les étapes et les méthodologies ci-après :

- 1. développer des méthodologies d'extraction des résidus médicamenteux contenus dans les matrices liquides (les eaux d'entrée et de sortie des STEU et de leur ZRV) ainsi que dans les matrices solides (invertébrés, plantes et boues des ZRV)
- 2. détecter les molécules d'intérêt puis les quantifier quelques soit l'origine de l'échantillon (liquide ou solide);
- 3. quantifier l'efficacité des filières de traitement (FPRvv et ZRV) extensives vis-à-vis de la réduction des teneurs en composés médicamenteux dans les eaux résiduaires;
- 4. étudier l'accumulation des résidus médicamenteux dans la boue et les plantes des ZRV;
- 5. assurer le suivi des performances d'épuration des STEU et ZRV associée par rapport aux polluants usuels des EU;
- 6. mettre en évidence les critères de conception et les facteurs environnementaux impactant le devenir des polluants usuels et micro-polluants pharmaceutiques;
- 7. mesurer, caractériser et suivre l'évolution des modèles d'écoulement régnant dans les ZRV à travers les saisons et les années;
- 8. proposer des recommandations pour l'optimisation de l'efficacité de ces systèmes en fonction des contraintes locales.

Le présent manuscrit est divisé en plusieurs partie, dont;

- 1. la première partie qui est consacrée à l'état de l'art. Ce dernier aborde le contexte de la consommation des produits pharmaceutiques puis la pollution environnementale qui y est associée. Dans un troisième chapitre, une présentation des ZRV ainsi que les mécanismes d'épuration associés sont présentés;
- 2. la seconde partie est, elle aussi, divisée en trois chapitres et est consacrée aux différentes méthodologies, matériels et méthodes, outils développés et mis en œuvre dans ces travaux. Aussi une description des sites d'étude et ouvrages associés y est proposée. Il y est notamment question des aspects analytiques (matrices liquides et solides), des points concernant les différents prélèvements, installation des suivis de site, paramètres, méthodes de calcul, etc.
- 3. la troisième partie regroupe les résultats qui sont présentés sous forme d'alternance de publications (publiées, en révision ou soumises) et de textes de discussion. Un premier chapitre aborde l'évolution des modèles d'écoulement à travers les saisons et les années. Le chapitre 2 assoit les développements méthodologiques pour ce qui est de l'extraction, la détection et la quantification des résidus médicamenteux dans les différentes matrices échantillonnées. Le chapitre 3 apporte les éléments de réponse quant aux capacités des ZRV à dégrader et/ou stocker les polluants usuels des EU tout en relativement leur contribution par rapport à celles observées par les FPRvv en amont. Le quatrième chapitre aborde les capacités des FPRvv à dégrader et/ou stocker les résidus médicamenteux en fonction des temps sec et des temps de pluie. Enfin, le cinquième, et dernier chapitre, examine quant à lui le devenir des résidus médicamenteux dans les ZRV, tant sur le point de vue de leur abattement que sur celui de leur dissipation dans le système.

En fin de manuscrit, une conclusion générale est proposée. Dans cette dernière, y sont rapportés un condensé des observations et enseignements issus de ces trois années de recherche ainsi qu'une valorisation technique de ces travaux via une série de recommandations techniques pour la mise en œuvre d'une ZRV « idéale » à des fins de dépollution complémentaire. Un dernier paragraphe, portant sur les perspectives scientifiques, vient compléter cette conclusion. Enfin, après la conclusion générale et les références bibliographiques, les valorisations et publications des travaux effectués pendant ces trois années sont listées. Deuxième partie État de l'art

Chapitre 1

Les substances médicamenteuses : de la production au milieu naturel

1.1 Définition des micro-polluants pharmaceutiques

Il est important de noter que les résidus médicamenteux ne sont pas un groupe de substances à proprement parlés comme les phtalates ou encore les polychlorobiphényles (PCB). En effet, cet abus de langage masque le fait que tous ces composés n'ont ni chimie, ni physique, ni structure ou ni mode d'assimilation biologique commune [362]. Le seul liant entre ces molécules est leur objectif. Une molécule est considérée comme médicamenteuse si elle est utilisée dans la médecine humaine (ou animale). Aussi, certains médicaments ont des usages bien loin de la médecine comme par exemple la nitrogly-cérine qui est un constituant actif de la dynamite tout en ayant des propriétés de vasodilatateur.

Néanmoins, les médicaments sont tout de même considérés comme un groupe de micro-polluants émergents à part entière. Bien que ces derniers aient été fabriqués spécifiquement pour agir sur le corps humain ou animal, ils n'en reste pas moins actifs dans l'environnement et potentiellement toxiques pour la faune et la flore des milieux aquatiques.

Actuellement, lors de leur conception en laboratoire, les nouvelles générations de médicaments tendent à avoir un impact moindre sur l'environnement en combinant plusieurs approches :

- des composés plus efficients lors des traitements en ciblant les récepteurs spécifiques (nécessitant ainsi une quantité moindre de médicaments);
- une meilleure métabolisation pour neutraliser les principes actifs avant leur rejet dans l'environnement;
- favoriser les prises orales;
- continuer l'orientation actuelle de la R&D qui est de favoriser les molécules biologiques au détriment des synthétiques.

La classe des composés médicamenteux se différencie aussi de part son origine dans l'environnement. Contrairement aux autres micro-polluants, ces derniers sont relargués par les consommateurs, ce qui se traduit par des sources de production multiples et par une pollution continue. Cependant, d'autres substances considérées comme micro-polluants ont la même voie d'acheminement dans l'environnement comme les produits de soins corporels ou encore les produits d'entretien des intérieures d'habitations [362].

En revanche, tout comme le reste des micro-polluants émergents, les médicaments sont suspectés d'interagir avec leur environnement et ainsi de se métaboliser et/ou de réagir en se combinant avec d'autres molécules. Ces nouveaux produits peuvent être plus toxiques que les molécules mères et nécessitent des recherches complémentaires tant sur leur qualification que leur quantification.

Une autre distinction peut-être apportée du fait de la connaissance qui est demandée sur ces molécules. En effet, étant crées pour soigner l'Homme et l'animal, ces molécules doivent subir toute une batterie de test avant d'être validées par les autorités publiques compétentes [362]. Leurs recherches portent autant sur leur efficacité que sur leur écotoxicologie, les cinétiques d'action, leur assimilation etc. Il en reste une multitude de bases de données regroupant toutes ces informations et faisant ainsi des médicaments, les micro-polluants les plus documentés.

1.2 Consommation de médicaments

1.2.1 Consommation mondiale

La consommation mondiale de médicaments est en constante augmentation due principalement au développement économique de plusieurs pays comme la Chine, l'Inde ou encore le Brésil. Ces derniers tendent à faciliter l'accès au soin de leur population tant en multipliant les infrastructures comme les hôpitaux ou les pharmacies qu'en instaurant une politique d'accès aux soins via les institutions publiques [354]. The Institue for Healthcare Informatics (IMS) estime le nombre de comprimés médicamenteux distribués dans le monde en 2020 à 4,5 trillons (ou 4,5 milliards de milliards), soit une augmentation de 24 % de la consommation constatée en 2015. La moitié de cette augmentation proviendra du développement du Brésil, de la Chine, de l'Inde et de l'Indonésie. Toujours d'après l'IMS, les pays industrialisés d'Europe, d'Amérique du Nord ainsi que le Japon représentent plus de 80 % du marché total alors que leur population ne représente que 15 % de la population mondiale.

Les médicaments à destination des maux de l'appareil cardiovasculaire, du système nerveux central, de l'appareil digestif, du système respiratoire ainsi que les anti-infectieux sont les plus vendus.

1.2.2 Focus sur la consommation à usage vétérinaire

Les tonnages d'antibiotiques, d'antiparasites et d'hormones qui sont utilisés dans sept pays en Europe pour la production de viande, dans sa globalité, ont été estimés (tableau 1.1 page 27) [208].

Pays	Producion de viande (tonnes)	Antibiotique (tonnes)	Antiparasites (tonnes)	Hormones (tonnes)
Allemagne	6 612	668,80	46,30	0,67
Danemark	2 149	111	0,24	0,03
Finlande	377	13,30	1,80	-
France	5 869	1 179	28,50	0,70
Hollande	3 329	414	10,84	0,48
Royaume-	9 201	452	11.20	0.30
Uni	2 321	400	11,50	0,50
Suède	536	16,10	3,86	0,28
TOTAL	21 193	2 855,20	102,84	2,46

Tableau 1.1 – Consommation en tonnes de médicaments à usage vétérinaire en Europe en 2004 [208].

En se basant sur les productions de viande des autres pays européens et sur le ratio (quantité des médicament consommés / quantités de viande produite), les quantités d'antibiotiques, d'antiparasites et d'hormones, consommées annuellement, et à usage vétérinaire pour les 25 pays européens, ont été estimées respectivement à : 5 393 tonnes, 194 tonnes et à 4,63 tonnes [208].

1.2.3 Consommation française

Les entreprises du Médicament (www.leem.org,LEEM) proposent une approche de la consommation francaise de médicaments par rapport aux chiffres d'affaire (CA) (tableau 1.2 page 27). La consommation de médicaments en France fut de 33 903 millions d'euros en 2014. La France arrive au quatrième rang dans les pays les plus consommateurs de médicaments après les États-Unis, le Japon et l'Allemagne avec une dépense moyenne et annuelle de 516 euros par personne. Cependant, les résultats de 2014 mettent en évidence une diminution des ventes de médicaments de 1,4 % par rapport à 2012. Le marché était alors de 26,8 milliards d'euros dont 20,6 milliards d'euros de ventes en officines et 6,2 milliards d'euros pour les hôpitaux [17]. En 2013, plus de 2 800 substances actives différentes ont été commercialisées, correspondant à plus de 11 000 spécialités. Les analgésiques et les psycholeptiques y représentaient à eux deux plus de 25 % de la part du marché des ventes.

	Consommation totale $(M \in)$	Consommation par personne (\in)	Évolution de la consommation totale 2014-2013
Soins hospitaliers et en sections médica- lisées	88 573	1 347	2,3~%
Soins de ville	49 963	760	2,6%
Transport de ma- lades	4 396	67	2,5~%
Médicaments	33 903	516	2,7 %
Autres biens médi- caux	13 800	210	3,8 %
Consommation de biens et de soins médicaux	190 635	2 900	2,5 %

Tableau 1.2 – Ventilation de la consommation de soins et de biens médicaux en 2014 (www.leem.org).

1.3 Chaine de production et utilisation des médicaments en France

1.3.1 Production

En France la recherche de nouvelles molécules est réalisée par l'industrie pharmaceutique, les centres de recherches publics tels que le CNRS ou l'INSERM, mais aussi par des laboratoires de chimie et de pharmacologie. Ces molécules peuvent être d'origine : de synthèse chimique, synthèse biochimique (extraction d'organisme vivant) ou minérale naturelle.

Le principe actif est produit par l'industrie chimique française et de plus en plus dans les pays émergents. Ce type d'installation est soumis en Europe à une réglementation provenant de la directive « Integrated pollution prevention control » qui couvre les rejets aériens et aqueux ainsi que les déchets. De plus, ces établissements sont soumis à l'autorisation et au contrôle au titre des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). Des certifications et des normes comme l'ISO 9000 (qualité) et l'ISO 14001 (environnement) sont généralement obtenues par ces installations, bien que ces dernières n'imposent pas de contrôle systèmatique et spécifique des rejets médicamenteux dans l'environnement. Par ailleurs, actuellement, aucune molécule d'origine médicamenteuse n'est classée comme prioritaire par la Directive Cadre sur l'Eau, ce qui n'impose pas de contrôle systématique des rejets.

1.3.2 Distribution et devenir

Avant leur commercialisation, les molécules doivent subir plusieurs étapes d'essais au cours desquelles sont déterminées leurs :

- caractéristiques physico-chimiques;
- efficacité de traitement;
- toxicité envers l'Homme;
- pharmacocinétique;
- assimilation corporelle;
- élimination par le corps.

Ces informations sont disponibles sur internet via des bases de données qui sont accessibles au grand public (Pubchem, Drugbank, HMDB, etc).

La commercialisation des médicaments se fait par le biais des prescriptions des médecins, des conseils du pharmacien, par l'automédication et pour le cas des animaux, par les prescriptions des vétérinaires. Malgré cette gestion de la délivrance des médicaments, une quantité importante de médicaments sont non utilisés (MNU) pour de multiples raisons : arrêt du traitement (volontaire ou effet secondaire dommageable), taille du conditionnement non adaptée, etc. En 2005, l'Inspection générale des affaires sociales (IGAS) estime que les prescriptions sont largement excessives selon un ordre de grandeur de 30 à 70 % [242]. A titre d'exemple, une étude menée en Angleterre sur 400 foyers [37] a montré que :

- 52,8 % des personnes menaient leurs traitements à leur terme et n'avaient plus de MNU;
- -30,7 % les gardaient jusqu'à la date de péremption;
- 12,2 % les jetaient après la fin du traitement dont deux tiers les éliminaient dans les ordures ménagères, 21,8 % par retour dans les pharmacies et 11,5 % dans les égouts ou les toilettes.

Autre exemple, en Allemagne, où le rejet des médicaments périmés dans les toilettes est autorisé depuis 1994, un tiers des médicaments vendus dans le pays est rejeté directement dans les égouts via les toilettes [138]. Une étude similaire datant de 1999 et faite en Australie estimait à 25 % du volume total des ventes sur le continent qui étaient directement rejeté [329].

Pour éviter que des MNU se retrouvent dans les déchets ménagers et *in fine* dans l'environnement via les lixiviats (voir partie 1.4.1 page 30 pour plus d'informations), l'ordre des pharmaciens et l'industrie pharmaceutique français ont mis en place en 1993 un organisme de collecte et de recyclage : CYCLAMED. Malgré une efficacité de ramassage moindre qu'espérée initialement, due principalement au manque de participation des citoyens à ramener les MNU en officines, CYCLAMED arrive en 2015 à un taux de récupération de 64 % (avec une progression annuelle constante). Les médicaments ainsi collectés, plus de 15 000 tonnes en 2015, sont détruits par incinération [76]. Des organismes similaires opèrent aussi dans une importante majorité des autres pays d'Europe.

1.3.3 Métabolisation des médicaments et élimination

Après leur consommation et leur service rendu, les médicaments sont éliminés par les organismes vivants. Cette élimination est la réalisation de plusieurs processus [292]. La capacité métabolique, ou autrement dit la métabolisation, fait référence à la transformation, par une réaction enzymatique d'un médicament en un ou plusieurs autres composés actifs ou inactifs au plan pharmacologique.

De nombreux tissus peuvent réaliser cette transformation (peau, poumon, rein, intestin...). Néanmoins le principal site de biotransformation est situé au niveau hépatique, dans les enzymes des microsomes. Les hépatocytes contiennent un grand nombre d'enzymes impliquées dans la transformation des médicaments, en particulier :

- Les réactions d'oxydoréduction;
- Les hydroxylations;
- La rupture oxydative des liaisons azote carbone (N-C) et oxygène carbone (O-C).

L'élément fondamental de ce système enzymatique est le cytochrome P450 (CYP; hémoprotéine membranaire) . Sans rentrer dans les détails, deux phases de métabolisme sont distinguées selon les processus de transformation induits par ces enzymes :

Réactions dites de phase 1

Elles peuvent être de différentes formes :

- oxydation;
- réduction;
- clivage hydrolytique;
- alkylation (méthylation);
- désalkylation;
- cyclisation anneau;
- N-carboxylation;
- dimérisation;
- transamidation;
- isomérisation;
- décarboxylation.

Ces réactions ont lieu dans différents organes :

- Les réactions d'oxydation sont majoritairement localisées dans les microsomes hépatiques. Elles consomment du NADPH (Nicotinamide phosphate réduit), de l'oxygène moléculaire et passent par les CYP;
- Les réactions de réduction sont beaucoup moins fréquentes et moins bien explorées. La réduction n'intervient pas exclusivement au niveau hépatique mais également dans l'intestin via la flore bactérienne;
- L'hydrolyse enfin est une voie métabolique banale, qui intervient dans le foie, dans différents tissus et même dans le plasma. Les enzymes de type des estérases sont le plus souvent non spécifiques. La réaction d'hydrolyse par clivage d'un ester ou d'un amide, est chez l'Homme, très rapide.

L'oxydation, la réduction et l'hydrolyse sont des biotransformations regroupées sous le terme de "métabolisme de phase 1" qui conduit à des dérivés dont les groupements fonctionnels sont le plus souvent des hydroxyles (-OH), des amines (-NH2) ou des carboxyles (-COOH).

Dans le tableau 1.3 page 30, les différents cytochromes ont, en fonction de leur structure protéique, une affinité différente pour les divers substrats. Les inhibiteurs diminuent l'activité des enzymes responsables de la biotransformation alors que les inducteurs vont l'augmenter. Chez les humains, il a été dénombré 18 familles de gènes du CYP réparties en 43 sous-familles.

Réactions dite de phase 2

Elles correspondent à la conjugaison des groupements fonctionnels issus des réactions de la phase 1 et sont les suivantes :

- glucuronique par l'UDP-Glucuronosyltransferase (sur des OH, -COOH, -NH₂, groupes-SH);
- sulfatation par sulfotransférase (sur des -NH₂, -SO₂NH₂, groupes-OH);
- acétylation par acétyltransférase (sur des -NH₂, -SO₂NH₂, groupes-OH);
- conjugaison des acides aminés (-COOH);
- conjugaison avec le glutathion (en époxydes ou des halogénures organiques);
- conjugaison des acides gras (sur des groupes -OH);
- réactions de condensation.

	CYP1A2	CYP2C9	CYP2D6	CYP3A4
Substrat	Caféine, Théo- phylline	Diclofenac, Phenytoine, Warfarine	Captopril, Codéine, Fluoxétine, Imipramine, Metoprolol	Ciclosporine, Ketoconazole, Statine, Tacroli- mus
Inhibiteur	Cimétidine, Fluvoxamine, Quinolones	Isopiazide, Ri- tonavir	Fluoxetine, Quinidone	Antifungiques, Antiprotéases, Macrolides, Naringenine
Inducteur	Cigarettre, Omeprazole, Rifampicine	Rifampicine		Carbamazépine, Millepertuis, Phénobarbital, Phénytoine

Tableau 1.3 – Principales isoenzymes du cytochrome P450 impliquées dans le métabolisme des médicaments (liste non exhaustive) [292].

Généralement, la conjugaison chez l'Homme de ces groupements fait appel à l'acide glucuronique, au glycocolle, au sulfate ou encore à l'acétyl. Cependant la conjugaison avec l'acide glucuronique est la plus fréquente des conjugaisons. Elle concerne les molécules possédant un groupement hydroxylé, carboxylé ou animé.

1.4 Rejet des médicaments dans l'environnement

Chez les Humains et les animaux d'élevage (porcs, bovins, ovins, équidés, etc.) la plupart des molécules sont éliminées dans les urines (molécules hydrophiles) et/ou dans les fèces, soit sous forme inchangée, soit sous forme de produits de dégradation (autrement dit les conjugués ou les métabolites). En revanche, les poissons éliminent, quant à eux, directement les médicaments non métabolisés (substances actives) et les conjugués [269].

La présence de substances médicamenteuses (médicaments et métabolites) dans l'environnement est due à plusieurs sources de pollution. [230] propose la figure 1.1 page 31 qui met en évidence les sources et circulations possibles de pollution en substances médicamenteuses du sol et de l'eau. D'autres rejets directs dans l'environnement ont lieu comme lors du lavage de la peau pendant des baignades / bains extérieurs ou encore lors de défécation sauvage, cependant ces derniers sont moins importants en terme de quantité [201] et [81].

1.4.1 Pollutions ponctuelles

Les décharges municipales ou centres d'enfouissement

Elles représentent la source la plus importante de contamination du milieu naturel [97] pour les micro-polluants. En effet l'enfouissement reste le moyen le plus utilisé dans le monde pour « traiter » les déchets ménagers. Lors de la dégradation des déchets, ces sites vont relarguer en continu et en quantité une importante variété de polluants dits émergents (ou micro-polluants) dont les substances médicamenteuses [27,31,54,97,180,229,286,335]. En s'écoulant à travers ces déchets, les eaux de pluie disséminent d'une part les micro-polluants en surface via le ruissellement et d'autre part en profondeur via les infiltrations. A terme les nappes phréatiques sont impactées par ces flux [27,54,180].

L'élevage et l'aquaculture

La production de viande (d'origine terrestre ou aquatique) est assurée via des exploitations qui ont recours couramment à des composés pharmaceutiques pour prévenir leur produit de tout type de maux comme notamment des : maladies, parasites ou encore des infections.

Les eaux à proximité des fermes aquatiques sont fortement suspectées d'être contaminées par ces intrants [55, 152, 326, 412]. Des concentrations variant du ng. L^{-1} au μ g. L^{-1} ont été observées aux abords de ces exploitations car environ 70 à 80 % des antibiotiques donnés en nourriture finissent dans l'environnement [162]. Des concentrations allant de 0,17 à 10 μ g. L^{-1} , de 0,1 à plus de 15 μ g. L^{-1}



Figure 1.1 - Origines et circulations potentielles de la pollution en substances médicamenteuses dans les eaux et le sol [230].

et de 0,1 à 0,61 μ g. L^{-1} ont été mesurées pour respectivement l'oxytétracycline, la sulfaméthoxine et la tétracycline.

Les exploitations agricoles terrestres sont elles aussi une source de pollution en micro-polluants [50] dont tout particulièrement les antibiotiques [50, 341] qui y sont largement consommés. La présence d'entérocoques résistants aux antibiotiques (érythromycine et tétracycline) a été observée 4 à 33 fois plus présentes en aval du site d'étude qu'en amont [327]. Leur présence a aussi été constatée dans les eaux souterraines. Cela s'explique par la consommation excessive des élevages porcins qui, à terme, sélectionnent des bactéries résistantes dans leur tube digestif [1, 24, 62, 145, 284, 398]. De plus, 100 millions de tonnes de matières fécales (contenant les traitements médicamenteux des porcs) sont produites par l'élevage porcin aux États-Unis d'Amérique [328].

Les fosses septiques

Il s'agit d'installations de traitement des eaux usées (EU) domestiques où sont raccordées un à quelques logements. Après ce traitement, les eaux sont généralement infiltrées ou rejoignent le milieu superficiel. 22 substances pharmaceutiques différents ont été mesurées dans ces systèmes dont : le paracétamol, l'ibuprofène, l'acide salicylique, le triclosan ainsi que la caféine [72, 131, 340]. Les eaux sont rejetées directement dans le sol via l'infiltration et sont suspectées d'être un apport continu en résidus pharmaceutiques notamment pour les acquières situés à proximité [212]. Par ailleurs, la non étanchéité de ces ouvrages, participe à une pollution diffuse du sol et des ressources en eaux par transferts directs et continus de composés médicamenteux.

Les STEU

Les rejets des Stations d'Épuration des Eaux Usées (STEU) sont l'une des sources les plus importantes de rejet de substances médicamenteuses dans l'environnement [128, 381] du fait de la grande variété de composés détectés [29, 129, 140, 191, 291] ainsi que de leur dégradation et/ou rétention qui n'est pas complète dans ces ouvrages [49,343,385]. Comme le montre la figure 1.1, page 31, les STEU sont alimentées par les égouts collectant :

Les effluents hospitaliers : Les substances médicamenteuses sont présentes dans les effluents des hôpitaux en raison de leur importante consommation dans ces établissements [46, 130, 150, 200, 202, 332, 332, 336, 352]. Bien que leur concentration dans les EU hospitalières soit très élevée, les volumes d'eaux associés sont significativement moins importants que l'ensemble des volumes d'EU produit par l'agglomération. Les rejets hospitaliers subisses donc une importante dilution de leurs rejets concentrés (dilution estimée d'au minimum d'un facteur de 100 [199, 202]).

Les effluents des industries : Les quantités de médicaments dans ces rejets sont estimées comme négligeables du fait des bonnes pratiques de fabrication (obligatoires pour les industries pharmacologiques) qui minimisent les risques de rejet médicamenteux ainsi que de la valeur pécuniaire des molécules actives qui limite leur perte lors des processus de fabrication. Cependant, peu de données provenant des industriels sur les concentrations en médicaments dans leur rejet n'ont été publiée du fait du manque d'obligations réglementaires de faire des prélèvements et analyses sur ces micro-polluants. Quelques études en Asie ont mesuré des concentrations de l'ordre du mg.L⁻¹ [214,227,228].

Les effluents domestiques : Les rejets domestiques sont considérés comme étant les plus importants contributeurs de l'apport en substances médicamenteuses [366] dans l'environnement via les urines et selles (voir partie 1.3.3 page 29) ainsi que les rejets directs de produits pharmaceutiques non consommés dans les toilettes (voir partie 1.3.2 page 28) [79,314].

Les déversoirs d'orage des réseaux de collecte des EU

Pour protéger les STEU des surcharges hydrauliques provoquées par de épisodes pluvieux intenses, les réseaux de collectes des EU urbaines sont équipés de trop-pleins, autrement nommés des déversoirs d'orage (DO). Ces derniers soulagent le réseau, en libérant une partie du débit d'EU dans le milieu naturel superficiel. 60 micro-polluants organiques dans les eaux en sortie de DO, dont des résidus médicamenteux ont été détectés [215]. Ils ont observé que les EU en temps de pluie sont plus diluées qu'en temps sec tout en ayant un flux de micro-polluant plus important que les moyennes observées en temps sec. L'explication avancée est la remise en suspension de la matière décantée précédemment lors du temps sec, ce qui a pour effet mécanique de concentrer les eaux de pluie. Ainsi ils ont mis en évidence que les dépôts contribuaient de 10 % à 65 % dans les émissions de carbamazépine.

1.4.2 Pollutions diffuses

Les sources de pollution diffuses bien que concernant une plus grande superficie ont un impact sur l'environnement moindre que les sources ponctuelles décrites précédemment du fait de leur plus faible concentration en substances médicamenteuses [268].

Valorisation agricole des boues de STEU :

La plus importante source de pollution diffuse provient de l'épandage des boues des STEU domestiques sur les parcelles agricoles [148]. Ces STEU ont une étape de traitement biologique où des micro-organismes sont utilisés pour dépolluer les EU. Pour assurer le bon fonctionnant de ces installations, l'excès de micro-organismes est extrait. Ce dernier forme alors les boues de STEU domestiques. Cependant, certains composés médicamenteux ne sont que partiellement éliminés par les STEU et se retrouvent alors dans les boues. Ces dernières sont valorisées via l'épandage agricole du fait de leur composition importante en nutriment et matière organique qui enrichissent alors les terres cultivées [197]. Cependant lors des pluies, les boues épandues sont lessivées et les eaux sont alors chargées d'une partie de la pollution contenue dans ces boues. En s'écoulant vers les cours d'eau ou en s'infiltrant dans le sous-sol, ces eaux contribuent à la diffusion des micro-polluants vers le milieu naturel [212,275] ainsi que des micro-organismes antibio-résistants [263]. Toutefois, ces boues ne présentent pas de toxicité aiguë suite à leur application sur les sols [249].

Recharge naturelle des nappes phréatiques :

L'eau des aquifères a pour origine celles du milieu superficiel comme les cours d'eau et les lacs ainsi que les infiltrations directes des précipitations dans les terrains perméables. Ces apports ce font via des écoulements en milieux poreux verticaux et/ou horizontaux [95] ou karstiques. Le transfert des eaux d'un milieu à l'autre est le siège là aussi de mécanisme d'atténuation de la pollution. Cependant, les cours d'eau et les lacs sont sujets à la pollution des micro-polluants à des concentrations importantes allant de $\mu g.L^{-1}$ au mg. L^{-1}) [281] et provenant des sources décrites précédemment. Un apport en micro-polluant dans les nappes phréatiques est alors observé [212, 340]. Il faut noter que ces échanges d'eau peuvent aussi se faire dans l'autre sens lorsque les aquifères sont en excédant par rapport au milieu superficiel [212], ce qui implique que les sols et sous-sols sont pollués par les eaux de surfaces et vice-versa.

Recharge artificielle des nappes phréatiques :

Des pays comme les États-Unis d'Amérique ou l'Australie, produisent une importante partie de leur eau potable via l'exploitation des nappes phréatiques [86]. Une pratique courante consiste alors à recharger ces réservoirs naturels artificiellement avec de l'eau provenant de lac ou de cours d'eau par exemple afin de pérenniser les stocks disponibles [210]. En procédant de la sorte, le temps de parcours des eaux des lacs ou cours d'eau jusqu'à la nappe phréatique est largement réduit. Ce court-circuit hydraulique réduit fortement les mécanismes d'atténuation des polluants par le sol et le sous-sol [340] et peut potentiellement être la cause d'un apport en pollution dans les nappes phréatiques [212].

1.5 Conclusion du chapitre

La consommation mondiale de médicaments est en constante augmentation du fait du développement économique des pays émergents. Dans les pays développés cette consommation est largement répandue dans la population depuis plusieurs décennies. Elle se traduit notamment par une détection de plusieurs substances médicamenteuses en plus ou moins grandes quantités dans les rejets liquides et solides vers l'environnement.

Ces rejets sont assimilables à des sources de pollution ponctuelles ou diffuses. Ces dernières sont en places depuis plusieurs décennies, ce qui présage une contamination importante et globale de l'environnement.
Chapitre 2

Les résidus pharmaceutiques dans l'Environnement

CHAPITRE 2. LES RÉSIDUS PHARMACEUTIQUES DANS L'ENVIRONNEMENT

2.1 Moyen de détection des micro-polluants

La première étude mettant en évidence la présence de substances médicamenteuses dans les eaux date de 1976 et a été réalisée par Hignite et Azanoff. Ils ont observé la présence des acides salicyliques et clofibriques dans la STEU de Kansas City dans le Missouri et ont estimé les flux journaliers de ces molécules à, respectivement, 8,64 kg et 2,13 kg.

Depuis les méthodes analytiques n'ont eu de cesse de s'améliorer tant sur la précision des mesures que sur l'automatisation des analyses ou que l'augmentation des capacités à détecter de très faibles quantités de substances dans le milieu aquatique. La technologie la plus employée est le couplage d'une chromatographie (phase gazeuse (GC) ou liquide (LC)) associée à de la spéctrométrie de masse (MS). Ainsi plusieurs matrices d'échantillonnage ont été et sont analysées, atteignant des concentrations très basses de l'ordre du $ng.L^{-1}$ [80].

Cette technologie a notamment permis de mettre en lumière la présence d'une multitude de micropolluants provenant des activités humaines. Ces substances, alors nommées « polluants émergents » [362], étaient potentiellement présentes depuis plusieurs années [313], sans que nous puissions les détecter.

A noter toutefois qu'actuellement les bibliothèques de GC-MS sont relativement pauvres par rapport à la bancarisation des données analytiques des médicaments et encore plus par rapport aux métabolites. La technologie de la LC ne permet pas quant à elle de réaliser une bancarisation des données car cette méthode analytique met en jeux plusieurs paramètres, comme les solvants, la colonne chromatographique ou encore la source de ionisation par exemple, pouvant faire varier les paramètres de détection d'une machine à l'autre voir d'une analyse à une autre.

2.2 Constat de la contamination environnementale

Parmi les polluants émergents, la classe dite « composés pharmaceutiques » a tout particulièrement attiré l'attention et cela pour deux raisons :

- 1. Les études [178, 213, 299, 360] sur la féminisation des poissons mâles dans des cours d'eau en Angleterre, ont identifié l'éthinyl estradiol comme très certainement responsable bien qu'à de faibles concentrations (quelques $ng.L^{-1}$). Cette substance appartient à la classe thérapeutique des hormones et est utilisée largement dans la population comme moyen de contraception et de régulation des cycles hormonaux chez les femmes;
- 2. Il est connu suite aux études précédemment citées notamment, qu'une très faible concentration de médicaments dans les milieux aquatiques pouvait avoir d'importantes conséquences sur l'écotoxicologie locale. La question de savoir si toutes les substances médicamenteuses ont le même potentiel néfaste sur les milieux que l'éthinyl estradiol (et à aussi faible concentration) a rapidement fait son apparition. Si tel est le cas, alors l'ensemble des « composés médicamenteux » présents dans les milieux aquatiques représente un risque réel sur la faune et la flore et soulève de nombreuses inquiétudes.

A l'heure actuelle, une contamination des eaux a déjà été constatée par exemple au Royaume-Unis [22], en Suède [33], en Corée [282], en Norvége [143] ou encore en Union-Européenne [319].

Les conclusions des études prés-citées peuvent être synthétisées en quatre points :

- les concentrations de détections sont actuellement très faibles (de l'ordre du $ng.L^{-1}$);
- les principales sources de contamination de l'environnement sont la consommation, une épuration pas assez optimale pour ces polluants et des rejets directs des produits périmés dans les toilettes;
- les concentrations détectées dans l'environnement suggèrent une très faible toxicité globale pour la faune et les Hommes;
- en général, il y a un manque de recul permettant d'apprécier les risques sur le long terme sur le monde animal, exception faite de l'ethinyl estradiol.

Les composés pharmaceutiques sont considérés, parmi les micro-polluants émergents, comme la catégorie qui présente le risque d'impact le plus important pour les systèmes aquatiques. En effet, leur consommation largement répondue sur nos territoires et à l'échelle mondiale, et cela depuis plusieurs décennie, ainsi que leur structure chimique (possibilité de ce conjuguais en de nombreuses autres molécules) en font une famille de polluant tout à fait particulière pour la contamination environnement et les risques éco-toxicologiques associés [157].

2.3 Les milieux contaminés

Un nombre important de médicaments pouvant être regroupés par classes thérapeutiques ont déjà été détectés dans les différents compartiments de l'environnement [269].

2.3.1 L'atmosphère

Les molécules se retrouvant dans l'atmosphère sont relativement peu nombreuses. Quelques médicaments peuvent y être détectés suite à la métabolisation du corps humain qui peut se faire par voie respiratoire, comme l'eucalyptol (extrait de l'huile essentielle de certains eucalyptus utilisés dans le traitement des voies respiratoires), et ainsi être rejetés dans l'atmosphère lors de la respiration. Cependant, cette voie de métabolisation n'est pas la plus usuelle comme décrit précédemment (partie 1.3.3 page 29). Dans les établissements hospitaliers, les molécules principalement concernées sont les anesthésies volatiles de type fluothane, qui sont consommées par inhalation.

Une autre source possible est l'incinération des déchets fortement concentrés (déchets hospitaliers ou Médicaments Non Utilisés (MNU) par exemple) mais peu d'études sont disponibles. En effet, les contraintes réglementaires environnementales portant sur les rejets aériens des centres d'incinérations sont très réglementés et le traitement des fumées y est obligatoire. Cependant, une étude sur pilote de laboratoire recréant les conditions de fonctionnement et d'utilisation de ces incinérateurs a mis en évidence la présence d'une faible part de produits résiduels (moins de 1,19 %) [35,36]. Par ailleurs, en augmentant le débit d'air entrant de 1,36 L/min, il n'a plus été détecté de produits résiduels. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une incinération supérieur à 1 000 - 1 200 °C pour les médicaments anticancéreux. Ces derniers gardent leur propriétés mutagènes et génotoxiques même à l'état de mâchefers [35,36].

2.3.2 Les sols

Comme vu précédemment dans la partie 1.4 page 30, les sols sont exposés via les rejets agricoles (fumier et lisier) ainsi que la valorisation des boues des Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU). A ceux-ci se rajoutent les excréments directs des animaux dans les prairies agricoles lors du pâturage. Le devenir des médicaments dans le sol dépendant principalement de deux facteurs : les propriétés intrinsèques de la molécule et celles du sol.

Propriétés de la molécule : Par exemple, la capacité de la molécule à être hydrophile ou hydrophobe va, lors des précipitations impacter fortement le devenir des molécules. Si elles sont hydrophiles alors elles auront plus tendances à se mélanger à l'eau et à s'infiltrer (ou à s'exfiltrer dans les eaux de surfaces) alors que dans le cas contraire elles auront plus tendance à s'adsorber et se déverser dans les eaux de surfaces [193,372]. Les molécules lipophiles ont, quant à elles, la capacité de se bio-concentrer particulièrement dans la faune qui se nourrit de fumier (oiseaux, vers, mouches, etc). Via ce biais, les substances médicamenteuses rentrent dans la chaine alimentaire et leur accumulation peuvent avoir des effets néfastes sur la vie animale. L'activation de la molécule ou non (médicaments ou métabolites) peut impacter son devenir car si la molécule est active alors elle peut réagir avec les micro-organismes du sol, notamment les résidus d'antibiotiques [307]. Par ailleurs certaines bactéries présentes dans le purin notamment, reconvertissent les molécules inactives en actives [396] impactant ainsi leur forme et leur devenir. D'autres propriétés des molécules sont susceptibles d'influencer aussi leur devenir dans l'environnement comme leur charge ou leur encombrement stérique, par exemple.

Propriétés du sol : La combinaison des propriétés du sol comme le pH, la température, la capacité d'échanges de cations, la teneur en calcaire [39] ou en matière organique (fortement impactée par l'épandage [371]) influencent la mobilité des substances médicamenteuses. En fonction de ces paramètres, les molécules peuvent être dissipées rapidement [6], retenues à différentes profondeurs ou faiblement adsorbées ou absolument pas transportées [304]. Les capacités de biodégradation semblent être significativement augmentées avec l'apport de matières organiques comme le purin ou le lisier du faite de leur riche concentration en micro-organisme [175].

Enfin, bien que peu directement impactée dans ce contexte par la photo-dégradation, les médicaments en subissent néanmoins les effets indirects via l'activité microbienne qui, elle, peut être en lien avec le rayonnement solaire, notamment l'activité enzymatique. Cette dernière peut entrainer des réactions d'hydroxydation et de décarboxylation oxydative [12]. 38

2.3.3 Les eaux résiduaires

Les STEU ont été pensées et construites pour traiter les pollutions usuelles des Eaux Usées (EU) comme : les matières organiques, azotées, phosphorées et en suspension (voir partie 3.5.1 page 56). Mais en aucun cas les micro-polluants dont font partis les médicaments et leurs métabolites. Par ailleurs, le rejet en continu de ces derniers dans le milieu aquatique leur confère un caractère de pseudo-persistance [111]. Leur présence dans les eaux dépend comme pour les sols de nombreux paramètres à savoir leur :

- physico-chimie;
- hydro-solubilité;
- stabilité;
- demie-vie.

Malgré une bonne connaissance des propriétés des médicaments pour leur commercialisation, la connaissance des processus de leur dégradation et de leur devenir dans l'environnement est très limitée [124]. Par exemple, les données concernant les temps de demie-vie sont peu présentes et pour une même molécule il n'est pas rare de voir des temps varier du simple au double [16].

La bibliographie actuelle fait état de nombreuses études portants sur la quasi-totalité des technologies d'épuration mises en œuvres dans les STEU et dans plusieurs pays. Malheureusement, les outils analytiques usuels des laboratoires (LC & GC) ne permettent pas actuellement de suivre un nombre important de molécules. En cause le nombre élevé ainsi que la diversité de substances médicamenteuses consommées, les contraintes de temps et de coûts pour le développement des méthodes en LC ou encore les coûts très élevés des GC pouvant atteindre des seuils de détection suffisamment bas.

Par ailleurs la variabilité des caractéristiques des médicaments dans ces eaux se traduit par des rendements d'épuration pour un même type de STEU très différents d'une molécule à l'autre, à titre d'exemple :

- l'ibuprofène est dégradé à des taux compris entre 60 et 90 % [33, 57];
- la carbamazépine l'est entre 10 et 30 % [185];
- le clofibrate est dégradé entre 6 et 50 % [356].

Les rendements d'épuration diffèrent significativement d'une molécule à l'autre, voir même d'un jour à l'autre (pour une même molècule) et sur une même installation. En cause des variations importantes de concentrations dans les effluents en entrée et en sortie de STEU ont été observées [158]. De plus des rendements négatifs ont été constatés pour la carbamazépine [386]. En sortie de STEU des traces d'ibuprofène, de carbamazépine, acébutolol et de gemfibrozil de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$ ont été observées [16]. D'autres mélanges de molécules en sortie de STEU ont été mis en évidence par [129] à des concentrations d'unité du $\mu g.L^{-1}$. [184] ont détecté en entrée et en sortie de STEU de l'ibuprofène, du salbutamol, du propanolol et de l'acide méfénamique, ce qui tend à montrer que l'épuration n'est que partielle pour de nombreuses molécules.

Les capacités de dégradation et/ou rétention des STEU diffèrent d'une molécule de médicament à une autre [381]. Ainsi il a été mesuré des rendements d'épuration de 20 % pour la carbamazépine et jusqu'à 99 % pour la paracétamol par exemple [129]. Le type de STEU semble aussi être significatif dans les performances d'épuration possibles au regard des molécules spécifiques. En effet, des rendements d'épuration très bons ont été observés pour la carbamazépine en sortie de lagunage alors qu'ils ont été moins bons pour une STEU de type boues activées [111]. Cependant ces dernières semblent bien éliminer les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS).

En général, les capacités d'abattement des STEU varient entre 40 et 65 % pour les anti-inflammatoires, autour de 65 % pour le 17β -estradiol et environ 60 % pour la sulfaméthoxazole. A noter que les concentrations en estrone augmentent dans les boues activées du fait de l'oxydation partielle du 17β -estradiol lors de l'aération [57].

Ces différences et variations de comportement sont amplifiées par certains phénomènes dûs à la complexité du milieu présent dans les STEU :

- certains médicaments sont métabolisés par le corps humain via une forme glucurono- ou sulfo-.
 Ces molécules peuvent se déconjuguer dans la STEU et ainsi ne plus être sous la même forme [235];
- le 17- β -estradiol peut devenir de l'estrone [57];
- les médicaments acides sont réduits;
- absence d'adsorption des molécules les plus hydrophiles (cas de la carbamazépine);
- au contraire, la concentration des molécules lipophiles dans les boues (problème lors de l'épandage de ces boues fortement concentrées voir partie 1.4 page 30);
- la photo-dégradation de certains composés comme le benzotriazole et le benzothiazole [110];
- les temps de pluie lorsque les réseaux de collecte sont semi-unitaires ou unitaires stricts (EU

domestiques mélangées aux eaux de pluie) qui entrainent une dilution des effluents et peut conduire à des rendements d'épuration moindre (diminution pouvant être de l'ordre 55 % [366]). Pour illustrer ce propos, une approche via les classes thérapeutiques peut être faite pour mieux appréhender le comportement des différents médicaments lors de l'épuration :

Les anticancéreux

Cette famille de médicaments est détectée épisodiquement dans les EU. Ceci s'explique par leur temps de demi-vie dans le corps humain qui est relativement long ce qui entraine un rejet sur le long terme et à très faibles concentrations. De plus ils ne semblent pas être bien retenus et/ou dégradés par les STEU et restent peu biodégradables une fois dans l'environnement [199, 202]. Dans les effluents hospitaliers, le cyclophosphamide et l'ifosfamide ont été détectés respectivement à des concentrations moyennes de 146 et 109 ng. L^{-1} avec des pointes à respectivement 4 500 et 3 000 ng. L^{-1} . Un pic de concentration de 3 000 ng. L^{-1} a été mesuré pour le platine [26, 294]. Ces deux molécules sont par exemple peu retenues et/ou dégradées par les STEU car elles ont été détectées à des concentrations similaires en entrée et en sortie d'ouvrage avec une valeur maximale de 149 ng. L^{-1} pour le cyclophosphamide [350,352] et de 1,91 ng. L^{-1} pour l'ifosfamide [202] (jusqu'à 2 900 ng. L^{-1}). Le cylclophosphamide a aussi été détecté par [157] dans les effluents hospitaliers, parmi d'autre médicaments, ainsi que par [47] dans une STEU au Canada à des concentrations de 38 ng. L^{-1} . Des concentrations allant de 2,2 à 10,1 ng. L^{-1} de cette même molécule ont été détectées dans des eaux de rivière en Italie [413].

D'autres molécules, comme la cis-platine et la bléomycine ont été quantifiées en sortie de STEU à des concentrations respectivement de 10 et 19 ng. L^{-1} [9]. Le tamoxifène (antiestrigénique utilisé dans le cancer du sein) est elle aussi une molécule peu biodégradable puisqu'elle a été retrouvée dans les eaux résiduaires entre 146 et 369 ng. L^{-1} [315] en Angleterre et même dans des estuaires comme dans celle du fleuve de Tyne (Angleterre) à une concentration moyenne de 53 ng. L^{-1} (minimum à 27 et maximum à 212 ng. L^{-1}) [315,373].

Le platine et ses dérivés (carboplatine et cisplatine) sont eux aussi des molécules d'intérêts qui ont été détectées inchangées quotidiennement dans des effluents hospitaliers à des concertations moyennes maximales de 600 ng. L^{-1} en Pt total [204]. Ces molécules ont la particularité que malgré une élimination par l'urine dans les premiers jours, il n'en reste pas moins que 30 % restent dans le corps du patient et continuent d'être métabolisées pendant des années pouvant ainsi expliquer la présence du platine dans les EU. Sa présence dans l'environnement est persistante [106] et peut aussi s'expliquer par les eaux de voirie qui charrient des particules de platine provenant des pots d'échappement catalytiques.

Les antibiotiques

Ils sont fortement détectés dans les rejets agricoles (fumier et lisier) du faite de leur importante valorisation comme engrais (voir partir 1.4 page 30 portant sur l'élevage et l'aquaculture). Des concentrations de tétracyclines et de fluoroquinonlones au mg/g de lisier ont été révélées par [59, 133].

Dans les EU, ils sont aussi détectés mais à des concentrations moindres comme l'érythromycine ou la roxithromicine (un de ces produits de dégradation), qui ont été retrouvés dans les effluents et les eaux de surface [168]. Des concentrations moyennes d'antibiotiques retrouvées dans les EU (de l'ordre de 10 μ g, L^{-1}) sont décrites dans le tableau 2.1 page 39 [381].

Molécules	Concentrations $(\mu g. L^{-1})$
Ofloxacin	32
Roxythromycin	17
Ciprofloxacin	14
Sulfapyridine	12,4
Triméthoprime	10,5
Erythromycine	10,2

Tableau 2.1 – Concentrations moyennes d'antibiotiques détectées dans les EU [381].

Plusieurs caractéristiques des antibiotiques ont été observés [126] :

- des antibiotiques faiblement retenus et/ou dégradés par les STEU notamment les quinolones (ciprofloxacines, norfloxacines, etc.), les nitro-imidazoles et les sulfonamides;

une dépendance du procédé d'épuration pour les rendements d'épuration : entre 5 et 21 % pour les STEU de type boues activées et approximativement 80 % pour un bioréacteur à membrane;
des abattements moyens de STEU de 33 % maximum pour les macrolides.

Un abattement moyen de 92 % de 28 antibiotiques dans des STEU usuelles a été observé [397]. Cependant, cette étude note qu'en sortie de STEU les résidus :

- majoritaires sont systématiquement le ciprofloxacine, le sulfaméthoxazole, la lyncomycine et le triméthoprime à des concentrations comprises entre 50 et 600 ng. L^{-1} ;
- minoritaires sont l'acide nalidixique, enrofloxacine, roxithromycine, norfluoxacine, oleandomycine, triméthoprime, tylosine et lincomycine à des concentrations très basses (entre 10 et 1 ng. L^{-1}) mais néanmoins toujours détectés.

Parmi les substances qui s'éliminent et/ou se stockent bien, on retrouve la pénicilline G via la bio-sorption et les charbons actifs [11]. Les quinolol sont éliminés à hauteur de 90 % via l'adsorption sur les boues [135]. Autre exemple la ciprofloxacine est dégradée et/ou retenue à hauteur de 55 à 75 % par des STEU fonctionnant en aérobie [355].

Les hormones

Les stéroïdes sont facilement adsorbés sur les sédiments et peuvent, comme de nombreux composés non polaires s'accumuler dans les boues de STEU ou encore dans les poissons et organismes vivants du milieu aquatique [157]. Les concentrations dans les effluents domestiques en estrogène sont plus importantes que dans les effluents industriels [32]. La présence des molécules suivantes ont été relevé [235, 364] : 17β -estradiol, le 17α -estradiol, l'estrone et le 17α -éthinylestradiol. Des rendements minimum de 80 % ont été constatés pour ces molécules, mais ce chiffre cache des phénomènes de transformation d'estrogène comme la déconjugaison ou encore l'oxydation des métabolites qui redeviennent les molécules présentes dans les EU [28, 364]. Par exemple l'estrone a été retrouvée systématiquement dans la Seine, la Marne ou l'Oise [40, 58].

Les retinoïdes

Ces molécules sont d'origine naturelle et sont utilisées pour : les problèmes cutanés (isotrétinoïne), les anti-rides (trétinoïne) ou la leucémie (trétinoïne). Bien que la trétinoïne soit l'une des 200 molécules les plus vendues aux Etats-Unis d'Amérique, aucune publication ne fait état de sa présence dans les eaux. Sa capacité à être facilement photo-dégradée peut expliquer qu'il n'y ait pas de trace dans l'environnement (à nuancer toute fois avec la formation de produits issus de la photo-dégradation qui ne sont pas recherchés mais qui pourraient encore avoir une activité biologique).

Les hypolipémiants

Bien que la commercialisation en France de l'acide clofibrique (métabolite du clofibrate qui était utilisé pour le traitement du cholestérol à des doses importantes (gramme par jour)depuis les 1999), ce dernier a été détecté dans les eaux : de consommation, souterraines, des cours d'eau et de la mer. Jusqu'à 4 μ g. L^{-1} ont été estimés dans les eaux souterraines et jusqu'à 270 ng. L^{-1} dans l'eau potable [156]. Des concentrations comprises entre 1 et 2 ng. L^{-1} dans la mer du Nord ont été observées [52], ce qui tend à montrer que l'acide clofibrique est persistant et que malgré son arrêt de commercialisation, des traces sont et seront certainement détectées encore longtemps. [81] ont mesuré des concentrations plus importantes d'acide clofibrique que de l'herbicide 2,4-D dont il est de structure proche et dont il découle, et qui allaient jusqu'à 78 ng. L^{-1} . Le flux déversé dans la mer du Nord a été estimé entre 50 et 100 tonnes par an [52]. Une quantité de 19 kg a été aussi estimée dans des lacs en Suisse. Les écosystèmes aquatiques (eau douce et marin) sont fortement suspectés d'être exposés à cette molécule.

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Les molécules les plus détectées sont le diclofénac et l'ibuprofène. Les rendements d'épuration qui variaient entre 26 et 92 % pour ces deux molécules ont été trouvés [234], mais ce dernier met en évidence des variations importantes d'une STEU à une autre ainsi qu'en fonction de l'âge des boues [177].

Globalement le diclofénac semble être peu dégradé et/ou stocké par les STEU (rendements d'épuration observés compris entre 17 et 70%) ce qui peut expliquer sa présence dans les cours d'eau [52,375]. Des rendements d'épurations négatifs ont même été constatés [154,159]. Néanmoins le diclofénac est sensible à la phyto-oxidation [52,159,375]. Ces observations sont à nuancer par rapport à une effet matrice qui ne permet de détecter et de quantifier qu'une partie de la molécule (sous-estimation pouvant aller jusqu'à 40 %) [306].

L'ibuprofène est la molécule la plus cherchée et la plus trouvée dans la famille des AINS. Il n'est métabolisé par le corps humain qu'en partie, ce qui explique qu'on peut le retrouver dans les eaux naturelles dans sa forme inchangée et métabolisée [53]. Dans les EU, des concentrations allant de 1,7 à 3,8 μ g. L^{-1} ont été observées [167]. Les STEU semblent bien le dégrader et/ou le stocker puisque des rendements d'épuration supérieurs à 95 % ont été constatés [53] (diminution constatée de 1 - 3,3 $\mu g.L^{-1}$ en entrée au nanogramme par litre en sortie). Cependant, dans l'environnement et notamment dans les eaux surfaces, des concentrations comprises entre le ng. L^{-1} et 5 μ g. L^{-1} ont été retrouvées dans plusieurs pays [16, 207, 264, 316].

D'autres molécules, comme l'acide acétylsalicylique ou encore le paracétamol, semblent être bien éliminées par les STEU car peu retrouvées en sortie d'ouvrage. Cependant, des concentrations inférieures au $\mu g.L^{-1}$ ont été détectées [366] en sortie de certaines STEU et inférieures à 140 ng. L^{-1} pour des eaux de rivière. De plus, les métabolites de l'acide acétylsalicylique ont été quantifiées dans les EU:

- 54 μ g. L^{-1} pour l'acide salicylique; 6,8 μ g. L^{-1} pour l'acide gentisique;
- $-6.8 \ \mu \text{g}.L^{-1}$ pour l'acide hydroxyhippurique.

Néanmoins en sortie de STEU seul le métabolite acide salicylique est retrouvé dans les eaux avec une concentration d'environ $0.5 \ \mu g.L^{-1}$.

Les β -bloquants

Dans cette classe thérapeutique, une grande partie des molécules est détectée dans les EU comme le propanolol pour le continent européen [16, 82, 365] et pour les États-Unis d'Amérique [174]. Des concentrations de métoprolol allant de 910 ng. L^{-1} à 1 070 ng. L^{-1} et d'aténolol à partir de 40 jusqu'à 440 ng. L^{-1} ont été mesurées sur trois STEU en Finlande [386].

Les antidépresseurs et anxiolytiques

Le diazépam a été détecté dans une majorité d'échantillons d'eaux de STEU mais à des concentrations inférieures à 4 ng. L^{-1} .

Les anticonvulsivants

Les deux molécules retrouvées quasiment systématiquement dans les eaux sont la carbamazépine et la primidone. La première est éliminée à moins de 10 % par les STEU [154, 159, 366]). Elle a été mesurée à des concentrations allant jusqu'au $\mu g.L^{-1}$ dans les EU ainsi que dans des eaux de surface [16]. Des concentrations supérieures en sortie qu'en entrée de STEU, de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$, ont été observées [386].

Les analgésiques et antipyrétiques

Les antipyrétiques comme l'aspirine et le paracétamol ont été retrouvés dans les eaux en sortie de STEU en France (Hérault) à des concentrations respectivement comprises entre 235,5 - 51 000,5 ng. L^{-1} et 108,1 - 1 308 ng. L^{-1} [377]. Les concentrations en paracétamol étaient similaires à celles de la caféine, comprises entre 255,1 et 2 223 ng. L^{-1} . Il est à noter que la caféine a pour origine certains médicaments mais aussi l'alimentation via les substances naturelles telles les produits à base de caféine.

Le paracétamol a aussi été détecté au Canada avec une moyenne de 1,9 μ g. L^{-1} en entrée de STEU de type lagunage. Ce type de procédé d'épuration semble intéressant car la molécule ne fut plus détectée en sortie de lagune, ce qui peut s'expliquer par un temps de séjour hydrauliques relativement long [47].

Une étude complète sur la molécule métamizole (analgésique puissant couramment utilisé en milieux hospitaliers) a été menée [109]. Les auteurs ont cherché à estimer les concentrations dans les eaux de la métamizole ainsi que ces métabolites ultimes (à savoir : aminoantipyrine, 4-acétylaminoantipyrine et 4-formyl-aminoantipyrine) à partir des consommations de l'établissement pendant les trois semaines qu'a duré l'étude. Bien que les estimations étaient au-dessus des mesures, il en ressort que les flux massiques mesurés étaient importants : entre 108,1 et 1 1308 g/semaine pour le 4-formyl-aminoantipyrine et entre 6 529 et 10 511 g/semaine pour les autres métabolites.

Les produits de contraste

Utilisés en grande quantité par les centres hospitaliers, les composés iodés organiques halogénés (iopromide, iopaminol, ioméprol et iohexol) représentent la classe la plus détectée dans les EU urbaines [125]. Des concentrations maximums allant jusqu'à 130 μ g. L^{-1} (iode organique) ont été mises en évidence [276]. L'étude d'une STEU à Berlin (Allemagne) a mis en évidence une absence d'abattement de ces molécules en mesurant des concentrations supérieures à 10 mg. L^{-1} .

D'autres molécules comme les acides isothalamiques et ioxithalamiques ont été observées à des concentrations en entrée et sortie de STEU ainsi que dans des eaux de surface de l'ordre du ng. L^{-1} . Des concentrations en diatrizoate, iohexol, iopromide et ioméprol s'exprimant en μ g. L^{-1} ont été trouvées, comme par exemple dans la STEU de Francfort sur le Main où le diatrizoate et le l'ioméprol ont été détectés à 8,7 μ g. L^{-1} [369]. Les fleuves allemands ont eux aussi des traces de la présence de ces molécules (0,49 μ g. L^{-1} pour le l'iopamidol et jusqu'à 0,23 μ g. L^{-1} pour le diatrizoate). Dans les eaux de surface, un maximum de 100 μ g. L^{-1} a été observé alors que le cours d'eau était principalement alimenté par une STEU.

L'iopromide reste dans la phase aqueuse à des teneurs élevées (entre 6,60 et 9,30 μ g. L^{-1}) ce qui se justifie par l'inefficacité des STEU de type boue activée, avec un traitement en aérobie, pour cette molécule [57]. Il est à noter que son adsorption sur charbon actif est incomplète [30]. Alors que l'acide diatrizoïque (substance non ionique) n'est pas significativement dégradée par les STEU, l'ioméprol, l'iohexol et l'iopamidol (constrastes non ioniques) sont dégradés et/ou stockés à environ 75 % par les STEU dont 33 % par l'ozonation intermédiaire [338]. Une ozonation à 5 mg. L^{-1} sur ces molécules se traduit par de faibles rendements d'épuration [173].

Ces composés ont été retrouvés lorsqu'un site hospitalier est connecté au réseau municipal (entre 3,8 et 5,06 μ g. L^{-1} [69,218]) et non dans le cas contraire. Que se soit dans les STEU ou dans les cours d'eau, ces composés semblent être résistants à tous processus de dégradation [190].

Les produits de diagnostic

Le gadolinium (utilisé en imagerie par résonance magnétique (IRM)) est naturellement présent dans les eaux de surfaces à des concentration de l'ordre de 1 ng. L^{-1} [30]. Son origine anthropique provient des centres hospitaliers. Il peut être détecté dans les effluents des STEU et des hôpitaux à des concentrations atteignant 100 μ g. L^{-1} ainsi que dans les cours d'eau contaminés à des teneurs de 0,2 μ g. L^{-1} [98,157,203]. Par ailleurs, la présence de gadolinium a été rapportée, suite à son utilisation médicale, dans les eaux de l'étang de Thau et de son bassin [98].

Les radionucléides

La détention de ces molécules est soumise à autorisation par l'Institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, qui a dénombré plusieurs milliers de titulaires en France. Dans les EU de Caen les composés suivants ont été détectés [2] : l'iode 131 et 123, le technétium 99m, le thallium 201, le gallium 67 et l'indium 111. L'iode 131 a aussi été détectée dans les sédiments de l'Orne en aval de la STEU. Bien que la dose de radioactivité de l'iode 131 et du technétium 99m (fréquemment détectés dans des STEU) soit suffisamment faible pour ne pas être jugée toxique, les molécules n'en restent pas moins toxiques [4].

Les psychotropes

Peu d'études sont disponibles sur ce sujet. Cependant, dans six cours d'eau à proximité de milieux urbains et ruraux de Baltimore (États-Unis d'Amérique), plusieurs composés médicamenteux dont l'amphétamine ont été détectés entre 3 et 630 ng. L^{-1} [223].

2.3.4 Les eaux de surfaces

Les STEU ne dégradent et/ou ne stockent pas tous les résidus médicamenteux et une partie de ces derniers rejoignent le milieu naturel, à savoir les eaux de surfaces entre autre. Néanmoins leur concentration par rapport à celles des eaux en sorties des STEU est diminuée d'une part via un taux de dilution (grâce aux volumes plus importants circulant généralement dans les cours d'eau) et d'autre part par la photo-dégradation [16]. Cependant cette photo-dégradation, n'impacte pas les substances médicamenteuse avec la même importance. Par exemple, la carbamazépine a une demie-vie de 100 jours en hiver alors que celle du diclofénac est de 5 jours. Il est à noter que les Déversoirs d'Orage (DO) des réseaux de collecte des EU participent significativement à une augmentation des concentrations

en résidus médicamenteux dans les cours d'eau bien que les débits transitant soient plus importants en temps de pluie [215].

Les anticancéreux étant peu biodégradables, il a été, par exemple, estimé une concentration moyenne de 0,8 ng/L d'ifosfamide dans l'environnement (cas des eaux allemandes) [202]. Suite à leur forte consommation, les antibiotiques sont souvent détectés. Ci-dessous une liste non exhaustive des familles d'antibiotiques détectées :

- les macrolides : la lincomycine [39, 207], l'érythromicyne, la clarithromycine, la roxithromycine [168], la tylosine [21, 81];
- les fluoroquinolones : ciprofloxacine et norfloxacine [207];
- les tétracyclines : la chlortétracycline [207];
- les sulfonamides : la sulfadiazine [38], sulfaméthoxazole [168].

En France, des concentrations constantes en carbamazépine ont été trouvées dans la Seine à 100 ng/L sur plus de 150 km avant l'estuaire [48]. Le sud de la France (L'Hérault) présente une contamination de ces eaux par : la caféine, le diclofénac, la carbamazépine, le gemfibrozil, l'ibuprofène, le nordiazépam, le paracétamol et le kétoprofène [377].

Des modèles visant à estimer les concentrations de médicaments dans les eaux de surfaces ont été proposés par [154, 181] en se basant sur leurs consommations. Des concentrations comprises entre 1 et 25 ng/L ont été estimées pour le diclofénac et le propanolol ainsi que des masses hebdomadaires rejetées dans les eaux de surfaces respectivement de 2 087 - 3 360 g pour le diclofénac et 4 353 - 5 047 g pour la carbamazépine. La carbamazépine a aussi été détectée dans les rivières à 60 ng/L dans l'eau et à 4,2 ng/L dans les sédiments [370]. Des concentrations supérieures au $\mu g.L^{-1}$ ont été observées dans des rivières [157, 366].

A noter le cas des produits de contraste qui sont faiblement métabolisés par le corps humain ainsi que faiblement dégradés par les STEU. Il en résulte que [351] ont détecté une accumulation environnementale élevée et persistante.

2.3.5 Les eaux marines

Malgré des taux de dilution, des rejets urbains dans les mers et océans, suspectés d'être importants, il a été détecté plusieurs composés pharmaceutiques. C'est le cas, dans l'étude des eaux à plus de 25 km d'une base en Antarctique où plusieurs familles de micro-polluants, dont des médicaments, ont été détectées dans les eaux, les glaces et les poissons [99]. Autre cas, celui des eaux situées à 300 m du rejet de la STEU de Marseille qui ont été analysées par [48]. Ils ont notamment détecté :

- entre 200 et 8 000 ng/L : l'aspirine, le diclofénac, le naproxène, l'ibuprofène, le kétoprofène et la caféine;
- entre 3 et 100 ng/L : le diazépam, l'amitriptyline, la carbamazépine et le gemfibrozil.

Pour rappel de la partie 2.3.3 page 40, des quantités de 1 à 2 ng/L d'acide clofibrique ont été trouvées dans la mer du Nord. En supposant que ces concentrations soient homogènes (ou représentatives du milieu), la quantité totale de cette molécule y serait alors de 48 - 96 tonnes [51].

D'autres pollutions aux médicaments (notamment les antibiotiques) ont été observées dues à l'aquaculture (voir partie 1.4.1 page 30).

2.3.6 Les eaux souterraines

En Allemagne, plusieurs études ont été menées sur les eaux souterraines destinées à la consommation et des molécules ont été trouvées à différentes concentrations [155, 157] :

- ng/L : Diclofénac, gemfibrozil, ibuprofène, ketoprofène, primidone, N-méthylphénacétine (Métabolite de la phénacétine), fénofibrate, acide gentisique;
- $\mu g.L^{-1}$: Phénazone, propylphénazone, acide salicylique et acide clofibrique.

Des molécules de la classe des antibiotiques, des β -bloquants, des analgésiques, des sulfonamides et des produits de contraste ont été observées dans les eaux dans 39 sur 105 échantillons là aussi en Allemagne [324]. La carbamazépine est une molécule retrouvée fréquemment dans les eaux souterraines [324, 337, 340, 367] et parfois en présence de primidone [367].

A noter que les produits de contrastes ont été détectés à des concentrations de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$. Leur maximum de concentrations dans les eaux est atteint en semaine dû à l'activité hospitalière. Du faite de leur concentration élevée et de leur faible métabolisation et dégradabilité, [157] notent qu'il doit y avoir aussi une forte concentration des dérivés iodés dans les pays où l'activité hospitalière y est très présente. Aussi, des concentrations de méthyl benzotriazol et de benzotriazole, comprises entre 267 et 1 980 ng. L^{-1} , ont été détectées dans les eaux d'un aquifère alimenté par une rivière urbaine à Sant Adrià des Besòs (Espagne), et mettent en évidence que ces molécules sont persistantes dans ce milieu [340].

2.3.7 Les eaux de consommation

Les processus de traitement des eaux pour la consommation humaine sont relativement élaborés et permettent de dégrader et/ou de retenir une grande partie des substances médicamenteuses. Cependant, plusieurs de ces dernières ont été détectées dans différents endroits du globe [183,361], dont une partie est rapportée ci-après.

Molècule	Concentration max (ng/L)	Pays
Bézafibrate	27	Allemagne
Bléoycine	13	UK
Acide clofibrique	270	Allemagne
Carbamazépine	258	USA
Diazépam	23,5	Italie
Diclofénac	6	Allemagne
Gemfibrosil	70	Canada
Phénazone	400	Allemagne
Propyphénazone	120	Allemagne
Tylosine	1,7	Italie

Tableau 2.2 – Médicaments retrouvés dans les eaux de consommation dans le monde jusqu'en 2005 [183].

Ils ont notamment retrouvé des anticancéreux [9, 348], de la carbamazépine et du gemfibrozil [94, 348] mais aussi le diazépam entre 19,6 et 23,5 ng/L [413].

Les eaux françaises ne sont pas en reste puisque les molécules regroupées dans le tableau 2.3 ont aussi été détecté [303, 377]:

Molécule	Concentration max (ng/L)	
Amitryptiline	1,4	
Carbamazépine	43,2	
Diclofénac	2,5	
Ibuprofène	0,6	
Kétoprofène	3,0	
Naproxène	0,2	
Paracétamol	211	
Caféine	22,9	

Tableau 2.3 – Médicaments retrouvés dans les eaux de consommation en France jusqu'en 2008 [303, 377].

2.3.8 Les sédiments

Les sédiments sont relativement peu investigués par rapport aux cas des eaux. Néanmoins les molécules suivantes ont été détectées sur le fond de rivières :

Molécule	Concentration	Sources
Tylosine	(578 - 2 640) ng/kg	[413]
Erythromycine	(400 - 600) ng/kg	[413]
Spiramycine	$2 \ 900 \ \mathrm{ng/kg}$	[413]
Ibuproféne	220 ng/kg	[413]
Oxytétracycline	(0,1 - 4,9) mg/L	[176]

Tableau 2.4 – Médicaments retrouvés dans les sédiments de rivières.

Les sédiments marins ont aussi été étudiés notamment à proximité des fermes piscicoles où des concentrations en antibiotiques ont été observées comme l'oxytétracycline (0,1 à 4,9 mg/kg) [176].

Les temps de demi-vie peuvent être relativement longs pour certains antibiotiques (300 jours pour l'oxytétracycline, l'acide oxolinique, la fluméquine et la sarafloxacine) [162].

De plus, les sédiments sont le siège d'une vie bactérienne importante, ce qui explique leur forte capacité à métaboliser les médicaments présents en concentrations importantes :

- les tétracyclines [134, 162];
- les estrogènes [238, 368];
- les antiparasitaires [225]

A noter que la présence des médicaments dans les sédiments peut à terme modifier la composition bactériologique (notamment à cause des antibiotiques) et ainsi sélectionner des bactéries antibiorésistances [55].

2.4 Les risques toxicologiques pour l'environnement

L'évaluation des risques environnementaux n'est pas aisée du fait de la complexité et du nombre de systèmes écologiques présents. Par ailleurs, les études actuelles ne portent que sur des petites parties de ces systèmes et que sur quelques molécules cibles, ce qui ne donne qu'une réponse partielle à ce risque global. Pour tenter de pallier à cette difficulté, une nouvelle approche est cependant en train de faire son chemin et consiste à tester directement un échantillon brutes d'effluent (par exemple une eau de sortie de STEU ou de rivière) sur une population test comme des têtards de l'amphibien xénope ou alevins du poisson médaka [61,285]. Cependant, cette approche ne permet de connaître la toxicité que de toutes les molécules en solution et non d'un composé cible. Une approche de la littérature par les classes thérapeutiques est proposée ci-après.

Les anticancéreux

Les anticancéreux proviennent principalement des centres hospitaliers ou établissements de soin et sont considérés comme cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction. Pour rappel, ces molécules sont peu dégradées et/ou retenues par les STEU et peu biodégradables dans l'environnement (voir partie 2.3.3 page 38).

Les antibiotiques

Ils ont pour origine la consommation humaine et vétérinaire qui peuvent être excessives. Certaines de ces molécules comme la doxycycline, l'oxytétracycline ou encore la lévofloxacine ne sont pas métabolisées et sont rejetées dans l'environnement sous leur forme active.

La capacité d'un organisme à accumuler une substance est exprimée par le facteur de bioaccumulation (BCF). Pour la plupart des antibiotiques le BCF est de 3 (par exemple : l'amoxycilline et l'oxytétracucline) mais d'autre comme l'érythromycine ont un BCF théorique de 45,31 [182]. Les antibiotiques influencent la biomasse bactérienne là où ils ont été détectés, à savoir : les eaux résiduaires, les STEU, les rivières, les sols ou encore les eaux potables. Ils participent ainsi au changement des populations de micro-organisme [240]. Cette sélection peut induire une modification de l'épuration biologique naturelle ou artificielle et créer des dysfonctionnements d'assainissement.

Autres conséquences, cette sélection des populations favorise le développement de souche antibiorésistante dans plusieurs milieux, comme les :

- élevages notamment dans leur EU [206];
- eaux de rivière comme dans la Moselle [333];
- sols ayant subit l'épandage de boue de STEU [339];
- rejets cliniques [392];
- eaux de mer [187];
- eaux souterraines [262];
- eaux potables [219];
- eaux embouteillées [252].

Cette sélectivité s'exprime aussi par des transferts de gènes résistants entre les bactéries. Elle a été observée dans plusieurs études de l'environnement et des sols à proximité des fermes piscicoles [311, 312, 331, 345, 346].

Les hormones

Ce furent les premiers composés médicamenteux détectés dans les eaux. Ils ont pour origine les contraceptifs oraux ou patch. Ils ont un BFC de 228 observé sur des *daphnia magna* ce qui est

important relativement à la chaine alimentaire [136]. Ils représentent un risque important pour la faune aquatique du faite de l'activité biologique à très faibles dose et perturbent ainsi la reproduction et de le développement des invertébrés [189]. La présence de poissons hermaphrodites, due aux hormones, a été observée la première fois dans des lagunes de traitements des eaux [320] puis dans de nombreux cours d'eau situés à proximité de STEU : [14,15,18,115,116,127,149,151,160,178,192,266,380,384,387].

Parmi ces molécules, le 17- β -estradiol et le 17- α -estradiol ont été identifiés comme responsables de cette féminisation. La première induit chez les organismes aquatiques la production de vitellogénine et d'estrone à des concentrations comprises entre 1 et 10 ng/L et entre 25 et 50 ng/L. La seconde a pour conséquence une inhibition de croissance testiculaire à de faibles doses (à partir de 1 à 2 ng/L) [179, 299, 320]. Ce phénomène a aussi été observé dans des éco-systèmes marins [241, 261].

De plus, le 17- β -estradiol, le diéthylstilbestrol sont considérés comme toxiques pour les algues, les invertébrés et les poissons [163]. L'étude du 17- β -estradiol et du 17- α -estradiol a mis en évidence que ces molécules ont des effets à très faibles doses lorsque elles sont toutes les deux présentes tandis que si il y en a qu'une, la concentration nécessaire pour provoquer une réaction doit être significativement supérieure. Cette observation soulève la question des variations de la toxicité possible des composés médicamenteux dans les EU alors que ces dernières contiennent pléthore de molécules différentes [42]. De plus, les réponses du 17- α -estradiol varient selon les mélanges que représentent différentes EU [113].

Les rétinoïdes

Les rétinoïdes sont des dérivés de la vitamine A et ses effets sont connus notamment sur le développement embryonnaire d'amphibiens. Ils provoquent des malformations chez les grenouilles [244]. Bien que photo-dégradable, leurs produits de dégradation sont suspectés d'avoir encore une activité sur certains récepteurs.

Les hypolipémiants

Plusieurs molécules de cette classe ont eu leurs potentiels effets toxiques d'observés :

- acide clofibrique : Diminution du taux de testostérone et dérégularisation des défenses antioxydants et toxicité avérées pour les bactéries [265];
- gemfibrozil : Toxicité avérée pour les bactéries;
- régulateurs lipidiques : Non toxique pour les invertébrés à l'exeption du fénofibrate. Sur les poissons elle varie selon l'espéce étudiée [163]. Apparition de rhabdomyolyses chez les hommes;
- statines (atorvastatine, gemfibrozil, tamoxifiène, éthinylestradiol et sildenafil) : Peut intervenir sur la composition de pigments photosyntétiques, des sucres, des acides gras et des flavonoïdes [77].

Les AINS

Par exemple, le diclofénac, l'ibuprofène, le naproxène ou encore le kétoprofène, sont considérés comme très toxiques pour les bactéries, les invertébrés et les algues [163]. Des tests en laboratoire ont été effectués en respectant les concentrations retrouvées dans les EU (supérieures à celle détectées dans les cours d'eau) et ils ont mis en évidences que :

- l'indométhacine provoque une diminution de la taille des gonades chez les poissons testés à des concentrations de l'ordre de 360 ng. L^{-1} [70,264];
- l'Ibuprofène provoque une diminution du taux de croissance chez des daphnia magna à des concentrations comprises entre 10 et 1000 mg. L^{-1} [161] ainsi qu'une baisse de la reproduction d'oryzias latipes [114].

Une étude portant sur le déclin des populations de vautours à col blanc se situant dans le Pakistan [274] aurait pour cause une défaillance rénale due à la consommation de carcasse d'animaux largement traitées et contenant des résidus de diclofénac. De plus, le seuil de concentration minimale du diclofénac pour l'observation d'un effet sur des poissons est du même ordre de grandeur que les concentrations observées dans les eaux résiduaires [112]. Sur le monde végétal, la présence de ces composés a aussi un impact sur leur développement [331].

Les β -bloquants

Parmi les molécules de cette famille, le propanolol et le métoprolol ont des effets variables selon les différentes espèces testées, bien qu'elles soient du même groupe taxonomique, ce qui suggère une toxicité variable [163]. Le seuil de concentration minimum pour observer un effet sur une population pour la molécule du propanolol pour le zoo-plancton et autres organismes bentiques sont proches des valeurs hautes détectées en sortie de STEU [112]. D'un point de vue général, la toxicité des β -bloquants est trés variable vis-à-vis des algues et invertébrés considérés.

Les antidépresseurs

Les inhibiteurs de la recapture sélectives de la sérotonine (IRSS) ont un rôle physiologique chez les organismes bivalves [117] (comme sur la reproduction, le rythme cardiaque, les battements de cil ou encore l'induction de la métamorphose larvaire chez les mollusques) et sont communes aux invertébrés et vertébrés. Les IRSS comprennent les molécules suivantes : la fluoxétine, la sertaline, la paroxétine ou encore la fluvoxamine. [117, 118] ont constaté une influence de la fluoxétine et de la fluvoxamine sur la maturité sexuelle de moules et de palourdes à partir de concentration de 1 nM.L⁻¹. Des effets ont aussi été détectés sur les écrevisses [209] qui voient leur taux de sécrétion, de l'hormone stimulant l'ovulation, augmenter à partir de 774 nM de fluvoxamine.

Les anticonvulsivants

La carbamazépine est fortement persistante dans l'environnement à cause de son BCF qui peut être, par exemple, de 15,36 chez les daphnies [182]. [163] considère cette substance très toxique pour les bactéries, les algues et les invertébrés mais pas pour les poissons.

Les produits de contraste

Fortement présents dans l'environnement, ces substances ne se bioaccumulent pas et n'ont pas d'effet avéré sur les bactéries, les algues, les crustacés et les poissons à des concentrations supérieures à 10 g/L [351, 353].

Les psychotropes

Peu d'études sont disponibles sur cette classe thérapeutique. L'amphétamine a été détectée dans un cours d'eau [223]. De plus sur un pilote sa concentration initiale a diminué de 1 μ g. L^{-1} à 0,11 μ g. L^{-1} en 22 jours. En comparant avec un blanc, il a aussi été relevé des réductions du développement du biofilm chlorophyllien de 45 %, des producteurs primaires de biofilm de 85 % ainsi qu'une augmentation de 24 % du seston (ensemble des particules organiques ou inorganiques, minérales, vives ou inertes, en suspension dans l'eau et dénuées de mobilité) mais 30 % de réduction de la communauté de sestons respirant.

Résumé de la toxicité des classes thérapeutiques sur l'environnement aquatique

Les concentrations efficaces pour 50 % des individus (CE_{50}) sont récapitulées dans le tableau 2.5 page 47. L'approche par les CE_{50} permet de connaître le seuil où la substances étudiée est considérée comme toxique pour l'organisme ciblé.

Classes thérapeu-	Toxicité	Très	Toxique	Nocif	Non
tiques	forte	toxique	TOXIQUE	rtoen	toxique
$CE_{50} (mg/L)$	< 0,1	0,1 - 1	1 - 10	10 - 100	> 100
Analgésiques			Crustacé	Crustacés,	
				poissons	
Antibiotiques	Micro-	Alguog			
	organismes	Aigues			
Antidépresseurs		Crustacés			
Anticonvulsiants			Cnidaires		Crustacés,
			Cindantes		poissons
Cardio-		Crusscós			
vasculaires		Orusaces			
Cytistatiques		Micro-		Crustacés,	
		organismes		poissons	

Tableau 2.5 – Toxicité des classes thérapeutiques sur l'environnement aquatique (Approche par le CE_{50}) ??

2.5 Conclusion du chapitre

La littérature regorge d'études ayant démontré la présence de substances médicamenteuses dans tous les compartiments de l'environnement investigués. Toutes les classes thérapeutiques des médicaments ont été détectées mais à des concentrations très variables. Par ailleurs, les STEU ne dégradent et/ou stockent pas dans les mêmes proportions ces résidus avec des écarts allant du rendement d'épuration nul à très bons. De plus, les taux d'élimination sont très variables d'une molécule à une autre mettant ainsi en lumière la présence de molécules réfractaires au traitement.

La présence de certains de ces composés médicamenteux représente un risque toxicologique avéré pour la faune locale alors que pour d'autres molécules le risque toxicologique n'est que suspecté. La compréhension de leur devenir dans l'environnement ainsi que l'effet combiné de plusieurs molécules sur les êtres vivants n'est pas aisé du fait de la multitude de paramètres à considérer comme : les propriétés physiques de la molécule, des eaux, du sol ou encore les effets de mélange, l'impact des variations météorologiques, etc.

Cependant, une des origines les plus importantes des substances médicamenteuses dans l'environnement, est les STEU. En effet, ces dernières reçoivent les EU d'un large majorité de la population et ces ouvrages ne permettent pas à l'heure actuelle d'abattre et/ou de retenir la totalité du flux de ces micro-polluants. Chapitre 3

Les Zone de Rejet Végétalisée : contexte, définition et fonctionnalité

Dans ce projet de recherche les Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) étudiées sont de type filtres plantés de roseaux à deux étages de traitement par écoulement vertical (FPRvv) suivi d'une Zone de Rejet Végétalisée (ZRV) et du milieu environnant. L'étude bibliographique développée ci-après portera sur la ZRV. Des éléments bibliographiques sur les FPRvv ont été mis en annexe A page 289.

3.1 Contexte réglementaire

3.1.1 L'assainissement en France

L'obligation d'assainissement des Eaux Usées (EU) est inscrite dans la réglementation française depuis de nombreuses décennies. Initialement mise en place pour des enjeux de salubrité publique (collecte et évacuation des EU hors des agglomérations), elle a évolué sur des objectifs de moyens dans un premier temps (Directive européenne 91/271/CEE du 21 mai 1991 relative aux Eaux Résiduaires Urbaines) puis par des objectifs de résultats (Directive Cadre sur l'Eau; Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000). Les STEU ont été mises en œuvre progressivement sur le territoire français en commençant par les collectivités les plus importantes car les plus polluantes en termes de quantité de pollution rejetée dans l'environnement. Actuellement, le curseur est mis sur les collectivités de moins de 2 000 Equivalents Habitants (EH) où un EH est une Unité de mesure permettant d'évaluer la capacité d'une station d'épuration. Cette unité de mesure se base sur la quantité de pollution émise par personne et par jour.

Dans ce contexte de traitement des EU, plusieurs types de STEU ont été imaginés, dimensionnés et mis en œuvre sur le territoire pour répondre aux attentes réglementaires ainsi qu'aux différentes contraintes locales. Cependant, la problématique des substances médicamenteuses dans les STEU étant contemporaine au développement des technologies pour le traitement des polluants usuels des EU, celle-ci n'a pu être prise en compte lors de la conception des STEU. De plus, actuellement il n'y a pas de réglementation en ce qui concerne les rejets de micro-polluants pharmaceutiques via les EU. Ces STEU n'ont donc pas pour objectif la rétention et/ou dégradation de ces micro-polluants. Néanmoins, dans le chapitre 2, nous avons vu que les STEU abattaient et/ou retenaient, une partie du flux de pollution des EU (dans certaines proportions et selon les molécules suivies).

3.1.2 Les ZRV

Les ZRV sont des ouvrages situés entre la STEU et le milieu récepteur superficiel. D'après la révision de l'arrêté du 21 juillet 2015 (relatif aux systèmes d'assainissement collectif et non collectif, à l'exception des systèmes d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO5 (Demande Biologique en Oxygène en 5 jours; voir partie 3.5.1 page 56 pour plus de détails sur ce polluant), une ZRV est définie comme suit :

« Espace aménagé entre la STEU et le milieu récepteur de rejets des EU traitées. Cet aménagement ne fait pas partie de la station de traitement des EU mais est inclus dans le périmètre de la station ».

Il n'y a donc actuellement aucune attente réglementaire portant sur des efficacités de traitement mais leur implantation sur site peut représenter un « bonus épuratoire ». De plus leur conception découlant du génie écologique, les ZRV favorisent le développement de la faune et de la flore, avec des plantes de toutes tailles, arbres inclus. Pour autant, les ZRV ne peuvent être considérées comme des zones humides à proprement parlé [142]. En effet l'arrêté du 22 juin 2007 précise que :

Article L.211-1 : « [...] on entend par zones humides les terrains, exploités ou non, habituellement inondés ou gorgés d'eau douce, salée ou saumâtre de façon permanente ou temporaire [...] » et

Article R.211-108 et arrêté du 24 juin 2008 modifié : « Les critères à retenir, pour la définition des zones humides [...] sont relatifs à la morphologie des sols liée à la présence prolongée d'eau d'origine naturelle [...] »

Les ZRV ne présentant ni une présence prolongée systématique d'eau (possibilité d'une forte capacité d'infiltration selon les contraintes locales), ni une origine naturelle de l'eau, elles ne peuvent être alors considérées réglementairement pourtant comme des zones humides.

Enfin, dans le contexte de notre étude, les ZRV reçoivent la totalité du flux d'eau en sortie de STEU et peuvent aussi recevoir les effluents provenant des by-pass et des déversoirs d'orage de la

STEU lorsque que le débit en entrée de cette dernière est supérieure au débit de référence (temps de pluie).

Par ailleurs, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse(AERM) peut recommander la mise en place de ZRV à la place du deuxième étage de filtration d'une STEU de type FPRvv si : les flux de pollution à traiter sont faibles (cas des collectivités de quelques centaines d'habitants) et si le milieu récepteur des eaux de la STEU dispose d'une forte capacité de dilution. La ZRV joue alors le rôle de complément d'épuration et de réserve foncière pour un potentiel futur deuxième étage de traitement.

3.2 Historique

Les premiers FPRvv sont apparus en Allemagne dans les années 1950 par Käthe Seidel. Depuis le procédé a été développé pour le traitement des :

- EU municipales [358];
- éffluents d'exploitation agricole type élevage [23];
- ruissellements de culture [248];
- ruissellements de voiries [247];
- éffluents industriels [85];
- etc.

Leur développement s'est fait aussi sous plusieurs types de climat [401] : tempéré, tropicale, haute montagne, etc. Dans les pays en développement comme la Chine, il a été dénombré plusieurs milliers de ces installations dans le pays [63]. En Amérique du Nord et en Europe, le parc de FPRvv a été estimé, respectivement, à plus de 10 000 et 50 000 installations [188,393,402].

Les ZRV sont, quant à elles, beaucoup plus récentes. Sur le bassin Rhin-Meuse, la première à être mise en service fut celle de Lutter en Alsace en 2009. Comme définit précédemment, ces ouvrages n'ont pas d'obligation réglementaire et leur implantation sur site dépend essentiellement d'une volonté des acteurs locaux de l'eau (commune, police de l'eau et principalement l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse). La connaissance concernant leur dimensionnement, leur géométrie optimale, leurs capacités d'épuration, ou encore les processus de dégradation reste encore très faible.

3.3 Typologie

Les STEU rustiques englobent un large panel de types d'installations. Dans cette étude, nous faisons un focus sur les FPRvv suivi d'une ZRV avant rejet comme décrit dans la figure 3.1 page 52.

3.3.1 Les FPRvv

Les FPRvv font partie de la famille des filières de traitement des EU dites « Extensives » en opposition aux filières dites « Intensives » comme les boues activées par exemple où il y a un apport d'énergie pour doper le développement bactérien et donc les performances d'épuration. Les filières extensives (ou constructed wetland (CW) en Anglais) font appel à l'ingénierie écologique qui va mimer des systèmes naturels (par exemple des zones humides ou des systèmes lentiques) tout en tachant de mettre en œuvre de la végétation, des substrats ainsi que des sols choisis tout en ce préoccupant des processus physiques, chimiques et biologiques [325, 393].

En fonction des différents processus mis en avant lors de la conception, les filières extensives peuvent être distinguées en trois familles et plusieurs sous-catégories comme décrit dans la figure 3.2 page 53 [400]. Trois terminologies sont mises en avant :

- « Traditional CW » regroupe deux catégories à savoir les filières à surface libre (comme les lagunes) et celles en milieu poreux (typiquement les massifs d'infiltration). Ce second milieu rassemble les filtrations horizontales et verticales comme par exemple les FPR à écoulement horizontal ou vertical;
- « Hybrid CW » réunit les filières où sur un même site, il y a des ouvrages de traitement des différentes catégories des « Traditional CW » qui sont installés en série [394]. Cette pratique est courante lorsque les objectifs de dépollution et/ou les contraintes de rejet sont exigeants et peut aller jusqu'à la mise en série de trois types différents d'ouvrages [188];
- « Enhanced CW » où il s'agit de filière traditionnelle où le traitement est intensifié par un apport d'énergie comme par exemple les lagunes aérées [401].

Les FPR traditionnels et hybrides sont des installations qui, comparées au traitement classique et intensif, consomment peu d'énergie tant pour leur construction que pour leur exploitation [401, 410].



Figure 3.1 – Schéma de principe de la vue de profil et de dessus d'une STEU de type FPR à deux étages de traitement suivis d'une ZRV (exemple d'une mare).

Cependant, elles ont pour limite principale la surface foncière nécessaire pour la mise en œuvre des ouvrages afin d'avoir une dépollution adaptée vis-à-vis du flux de pollution et de la qualité du milieu récepteur. Pour cette raison, elles sont généralement utilisées pour dépolluer les eaux des collectivités de moins de 2 000 EH. A noter que l'apport d'énergie dans ces filières, comme par exemple pour les lagunes aérées, peut significativement augmenter les coûts d'exploitation [401].

3.3.2 Les ZRV

Pour rappel, les ZRV ne font réglementairement parlant pas partie des STEU et elles ne sont pas considérées comme des filières de traitement des EU. Néanmoins, leur rôle de bonus épuratoire leur confère tout de même des capacités d'abattement de la pollution dans une certaine mesure. Ces installations peuvent être assimilées à la classification décrite par la figure 3.2 page 53 et sont généralement de type traditionnel et à surface libre.

A noter que dans le contexte de cette étude, les ZRV sont mises en œuvre après des STEU de type FPRvv et reçoivent 100 % du débit de la station. Cette configuration, comme décrite dans le chapitre 1 à partir de la page 69, est encore peu documentée tant sur son dimensionnement que sur son fonctionnement.

Une ZRV peut être décrite en un ou une succession d'éléments unitaires. Ces derniers font l'objet d'une classification synthétique et adaptée à tous les cas de figures (3.3 page 54) [102]. Par exemple si une ZRV est constituée d'une mare puis d'un fossé alors elle sera de type bassin puis fossé. La conception de ces ouvrages résulte le plus souvent du meilleur compromis entre :

- l'utilisation de l'espace restant disponible après l'implantation de la STEU;
- des facilités d'accessibilité des engins de terrassement lors de la construction;
- des recommandations de bon dimensionnement pour favoriser le développement d'une végétation diversifiée comme par exemple des pentes douces ou encore des variations de profondeur (figure 3.4 page 54) [8].

3.4 Mise en œuvre des ouvrages

Le dimensionnement de la ZRV n'est pas abordé en fonction d'objectif d'épuration à atteindre, contrairement aux filières d'épuration classiques. En effet, actuellement le manque de retour d'expé-



Figure 3.2 – Classification des filières extensives de traitement des eaux usées [400].

rience sur leur performance de traitement en fonction de leur typologie et de la qualité de l'effluent entrant est criant. Actuellement, la mise en œuvre des FPRvv et ZRV ainsi que leur longévité peuvent prendre en compte plusieurs paramètres comme [10, 188]:

- les plantes;
- les sols;
- les hauteurs d'eau;
- le type d'EU;
- les charges hydrauliques attendues en entrée;
- le Temps de Séjour Hydraulique (TSH);
- les pentes des berges;
- le stockage des boues;
- les interventions de maintenance.

Les plantes, le sol et les hauteurs d'eau jouent un rôle prépondérant sur les capacités d'épuration. Ils peuvent regrouper une multitude de variantes qui ont toutes des propriétés intrinsèques ainsi que des interactions très différentes sur le milieu.

3.4.1 Focus sur les plantes des ZRV

Dans les ZRV, la végétation peut être choisie via des plantations ou laissée libre en laissant le milieu se développer naturellement. L'AERM qui encourage ces installations, en les subventionnant sur son bassin hydrographique, favorise des espèces de plantes locales et non invasives (voir figure 3.5 page 55 d'après [8]). Leur objectif est d'éviter l'introduction de plantes invasives qui viendraient à coloniser le milieu environnant à la STEU.

Les ZRV regroupent un ensemble d'espèces et de sous-espèces végétales important. Au fur et à mesure du vieillissement des sites et des saisons, ces populations sont très dynamiques dans la conquête du milieu. Pour cause, les recommandations d'entretien sont des interventions dans l'ouvrage et sur les berges limitées aux cas de désordre important (comme des éboulements ou un comblement excessif) ce qui a pour conséquence une non gestion du système végétal et un développement libre.

Le rôle principal des plantes est, d'une part, mécanique en favorisant la perméabilité des sols et, d'autre part, biologique en permettant le développement de micro-organismes qui consomment la pollution [101]. Aussi, leurs capacité de stockage et de consommation des nutriments existent mais elles sont à nuancer par rapport aux quantités contenues dans les volumes d'eaux importants transitant par la ZRV quotidiennement.



Figure 3.3 – Typologie des ZRV [102].



Figure 3.4 – Variation des profondeurs des ZRV pour favoriser la variété florale [8].

3.4.2 Focus sur l'hydraulique

Le mode d'alimentation de la filière

Le mode d'alimentation d'un ouvrage peut-être :

- Continue;
- Séquentiel;
- Alternance de phase d'alimentation et de repos.

Il influence fortement les processus qui s'y déroulent comme l'oxydo-réduction, les échanges d'oxygène ou encore leur répartition dans le milieu [249, 410].

Les ZRV sont alimentées par un écoulement gravitaire provenant de la STEU et/ou des by-passes et trop-pleins. Les eaux s'écoulent sans apport d'énergie (pompage par exemple) dans la ZRV avant de sortir du système via : le milieu superficiel ou l'infiltration ou encore l'évaporation et l'évapotranspiration.

Les hauteurs d'eau

Les hauteurs d'eau dans les ZRV ont un rôle crucial dans le développement des plantes notamment sur la variété florale qui peut se développer dans une ZRV. Elles influencent aussi significativement les réactions physico-chimiques responsables de l'abattement de polluants en affectant les taux d'oxygène et, par conséquent, le potentiel rédox [344]. Par exemple, dans des ouvrages à surface libre, des valeurs de potentiel rédox ont été observées entre la surface et le fond de respectivement 50 à -55 mV [165]. D'autres valeurs comprises entre 300 à 100 mV ont été relevées entre la surface et le fond de l'ouvrage

Hélophytes	Plantes	Arbres et arbustes
(milieu semi aquatique :	pour prairies humides	buissonnants des zones
«les pieds dans l'eau»)	«fleuries»	humides
Baldingère	Agrostide stolonifère	Aulne glutineux
Phalaris arundinacea	Agrostis stolonifera	Alnus glutinosa
Glycérie aquatique	Cardamine des près	Chêne pédonculé
Glyceria maxima	Cardamine pratensis	Quercus robur
Iris des marais	Centaurée jacée	Frêne élevé
Iris pseudacorus	Centaurea jacea	Fraxinus excelsior
Jonc épars	Epilobe à petites fleurs	Fusain d'Europe
Juncus effusus	Epilobium parviflorum	Euonymus europaeus
Jonc fleuri	Gesse des près	Noisetier
Butomus umbellatus	Lathyrus pratensis	Corylus avellana
Jonc des chaisiers	Lotier des fanges	Saule blanc
Scirpus lacustris	Lotus penduculatus	Salix alba
Laîche aigüe	Lychnide fleur-de-coucou	Saule cendré
Carex acuta	Lychnis floscuculi	Salix cinerea
Massette à larges feuilles	Lysimaque nummulaire	Saule des vanniers
Typha latifolia	Lysimachia nummularia	Salix viminalis
Roseau à balais	Luzerne lupuline	Sureau noir
Phragmites australis	Medicago lupulina	Sambucus nigra
Rubanier dressé	Menthe aquatique	Viorne obier
Sparganium erectum	Mentha aquatica	Viburnum opulus
Rubanier simple Sparganium emersum	Millepertuis perforé Hypericum perforatum	
Salicaire commune Lythrum salicaria	Populage des marais Caltha palustris	
	Renoncule flammette Ranunculus flammula	
	Renoncule rampante Ranunculus repens	
	Trèfle des prés Trifolium pratense	
	Trèfle rampant Trifolium repens	
	Vesce à épis Vicia cracca	

Figure 3.5 – Liste non exhaustive de plantations adaptées aux différents milieux de la ZRV [8].

d'un autre site d'étude [270]. Ce qui tend à mettre en évidence la variabilité possible des réactions physico-chimiques en fonction notamment du tirant d'eau.

Par ailleurs, [96] ont mis en évidence que les variétés de plantes se développant dans des milieux humides étaient fortement liées à la pente des berges (figure 3.6 ci-après). De plus, la profondeur d'eau impacte significativement la transformation des polluants et donc leur abattement dû à l'augmentation des voies métaboliques possibles [122, 123].

Le TSH

Les TSH sont un des facteurs clefs pour contrôler les processus de dégradation tant sur la gestion des débits que du TSH [221] :

- les objectifs de lissage des débits et la réduction des volumes sont directement dépendants des capacités hydrauliques et des flux sortants;
- l'optimisation de l'abattement des polluants passe par une maîtrise des processus physicochimiques de leur dégradation et de leur rétention ainsi que par une optimisation du temps de séjour de ces composés dans le système.

Des flux entrants trop importants relativement à la taille de l'ouvrage engendrent des temps de contact très courts et limitent les processus de dégradation. A contrario des temps de contact longs favorisent le développement des micro-organismes responsables de la dégradation de la pollution [325, 402]. Par exemple les taux d'abattement en ammoniaque et en azote sont augmentés avec des TSH plus longs [171, 376] ou dégradés avec des TSH relativement plus courts [220]. La même observation peut être faite sur la micro-pollution [359].



Figure 3.6 – Variété florale se développant sur des pentes faibles en fonction de l'humidité du sol [96] : en eau, humide et sec.

Néanmoins, les effets constatés diffèrent en fonction du type d'ouvrage et des espèces végétales présentes car ces derniers impactent directement les modèles d'écoulement dont le TSH [75, 349, 388].

3.4.3 Focus sur le sol

Les sols mis en œuvre dans les FPR et les ZRV sont un paramètre essentiel au bon fonctionnement des installations car il est le support pour le développement des plantes. Mais leurs objectifs ne sont pas les mêmes.

En effet, si dans le FPRvv le sol a pour principal objectif de permettre une infiltration contrôlée des eaux, dans le cas des ZRV il est tout autre. Dans un premier temps, il dépend des caractéristiques du sol en place dont, notamment, sa capacité d'infiltration. Rappelons que les ZRV sont mises en valeurs par l'AERM comme des ouvrages à faibles coûts de construction et se rapprochant au maximum d'une zone humide. Toute étanchéification par un produit industriel est donc à proscrire (comme le géotextile, par exemple). Dans le cas où les capacités d'infiltration sont trop importantes, une étanchéification par apport d'argile peut être réalisée (cas des mares par exemple). Dans un second temps, le type de sol va dépendre de la volonté du maître d'ouvrage à réduire, tout ou une partie, les volumes d'eaux rejetés dans le cours d'eau par infiltration (cas des cours d'eau très sensibles à pollution). En cas d'infiltration du flux à 100 % (donc pas de rejet superficiel), l'attention doit être portée sur le devenir de ces flux, notamment, dans le cas où il y a une nappe phréatique à proximité.

3.5 Performances d'épuration sur les polluants usuels des EU

3.5.1 Définition

On appelle « polluants usuels » des EU (ou macro-polluant), les polluants qui historiquement ont été les premiers à être la cible des acteurs de l'eau pour leur élimination afin de protéger les milieux récepteurs. Ces polluants sont les suivants :

- la DBO5 qui est la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les matières organiques biodégradables par voie biologique en cinq jours. Un excédent de DBO5 rejeté dans le milieu récepteur provoque une forte prolifération de la biomasse des micro-organismes qui, à terme, engendre une chute de l'oxygène dissous puis l'asphyxie des espèces présentes;
- la DCO qui correspond à la consommation globale à chaud de l'oxygène du bichromate de potassium et est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables. Un milieu où la DCO est trop importante conduit à une phase d'hypoxie puis d'anoxie ne permettant plus le développement de la vie;
- les Matières En Suspension (MES). Elles désignent l'ensemble des matières en suspension solides de diamètre supérieur à 1,22 μm. Une trop forte concentration en MES dans un cours d'eau (ou une retenue) entraîne : une réduction importante de la quantité de lumière dans le milieu, la formation d'une couche de sédiments et une obstruction des branchies des poissons;
- l'**ammoniaque** (NH_4^+) . Cette molécule n'est pas toxique dans le milieu, mais lors de son rejet elle est oxydée en NO_2^- . C'est cette étape qui est dangereuse pour la vie aquatique puisqu'elle

consomme de l'oxygène dissous et conduit à l'asphyxie des espèces;

- les **nitrites** (NO_2^-) . Ils proviennent de l'oxydation du NH^{4+} et sont une forme intermédiaire dans le cycle de l'azote avant leur oxydation en nitrate (NO_3^-) ;
- les NO₃⁻. Ils correspondent à la forme oxydée des NO₂⁻. Son excès dans les eaux traduit une pollution du milieu via des rejets agricoles, urbains ou industriels et s'exprime par une eutrophisation du milieu (développement important d'algues);
- le NGL : Il est la somme des différentes formes azotées pré-citées ;
- le phosphore total (Pt) qui est dû aux lessives et aux détergents. Ils provoquent une eutrophisation du milieu aquatique.

3.5.2 Obligations réglementaires

D'un point de vue réglementaire, les performances d'épuration d'une STEU sont évaluées en regardant les rendements d'épuration des polluants usuels ainsi que leur concentration en sortie [105,280].

Pour le cas des STEU des petites collectivités (flux de DBO5 inférieur ou égal à 120 kg.j⁻¹) les performances à satisfaire sont récapitulées dans le tableau ci-après.

Paramètres	DBO5	DCO	MES
Concentrations eau traitée à ne pas dépasser (en $mg.L^{-1}$)	35	200	/
Rendement minimum à atteindre $(\%)$		60	50

Tableau 3.1 – Performances d'épuration réglementaires pour les STEU des petites collectivités de moins de 2 000 EH [280].

3.5.3 Capacité d'épuration des ZRV

Pour rappel, les ZRV n'ont pas d'objectif réglementaire d'épuration comme peuvent en avoir les FPRvv par exemple. Cependant, différents objectifs sont attendus, à savoir [5,100,246] :

- réduction des flux hydrauliques rejetés dans le milieu superficiel via l'infiltration (partielle ou totale), l'évaporation et l'évapotranspiration;
- stockage temporaire des eaux traitées;
- lissage des flux hydrauliques;
- amélioration de la qualité du rejet via un abattement complémentaire notamment sur les matières dissoutes (azote, phosphore et micro-polluants) et des germes fécaux;
- protection du milieu récepteur en cas de dysfonctionnement ou de sollicitation des déversoirs d'orage et trop-pleins de la STEU;
- diminution de l'impact du rejet sur l'hydromorphologie des berges, via une connexion naturelle au cours d'eau comme une embouchure;
- réduction des coûts de construction pour acheminer les effluents de la STEU au milieu récepteur (autrement dit, les coûts de canalisation);
- valorisation écologique du milieu naturel par création d'un biotope qui s'apparente à celui des « zones humides »;
- valorisation de l'aspect paysager, augmentation de l'acceptabilité sociale de la STEU à proximité de zones urbanisées;
- autre valorisation possible, celle touchant à l'économie comme par exemple lors de l'irrigation de végétaux tel le bois-énergie.

Cependant, [5] ont synthétisé plusieurs études nationales françaises sur le suivi des performances épuratoires de plusieurs ZRV. Ils mettent notamment en évidence les tendances suivantes :

- en période automnale et hivernale, les abattements sur la macro-pollution sont de faibles à nuls.
 Une dégradation de la qualité du rejet a même été observée. En cause, les processus biologiques (nitrification/dénitrification, décantation, assimilation végétale, etc) qui sont ralentis à cette période ainsi qu'une dégradation des parties aériennes des plantes flétries qui sont tombées dans les eaux;
- en fonction du développement de la végétation, les périodes printanières et estivales sont favorables à de bons rendements d'épuration concernant les (NO_3^-) ;
- dans le cas où la STEU rejette des eaux à des faibles concentrations en macro-polluant (proches des limites de quantification) alors la ZRV a généralement tendance à dégrader la qualité des eaux précédemment épurées;

- un effet positif sur le pH qui est généralement inférieures à 7 (acide) en sortie de STEU et qui est plus basique en sortie de ZRV;
- une augmentation des concentrations en oxygène dissous grâce, notamment, au cheminement hydraulique dans l'ouvrage (oxygénation par brassage et/ou aération) et au développement d'algues (production d'oxygène via la photo-synthèse).

3.6 Performances d'épuration des résidus pharmaceutiques

3.6.1 Observations générales

Bien que les filières rustiques ne mettent pas en œuvre des technologies très spécifiques, elles n'en restent pas moins capables d'abattre et/ou de dégrader des résidus médicamenteux [258]. Cependant, les capacités d'abattement par processus de dégradation et/ou de rétention qui s'y déroulent ne peuvent être généralisées à l'ensemble des résidus médicamenteux tant leurs comportements sont différents [289]. Plusieurs études ont été synthétisées [383], ce qui permet de mieux appréhender le devenir de ces composés dans ces installations malgré cette difficulté. Ils notent notamment les points ci-après.

Relargages observés

Des relargages sont observés lors du traitement. Ils peuvent être dus à :

- une déconjugaison des molécules en fonction des processus de traitement qui ont lieu dans les ouvrages. De ce fait, la molécule qui est conjuguée en entrée d'ouvrage (donc pas détectée car de forme différente) se retrouve être déconjuguée en sortie (donc détectable), voir partie 1.3.3 page 29 pour plus d'informations;
- des erreurs de manipulation, d'échantillonnage ou relative à l'analytique;
- une mauvaise représentativité des échantillons par rapport au TSH qui serait trop long. Les eaux collectées en sortie ne sont alors pas les mêmes que celles collectées en entrée [69]. Pour limiter cette erreur, des échantillonnages via un échantillon composite peuvent être réalisés [315].

Conditions climatiques

Les capacités d'abattement des micro-polluants pharmaceutiques des STEU sont fonction de nombreux paramètres biotiques et abiotiques qui sont, pour une majorité d'entre eux, fonctions des conditions climatiques [164, 166, 257, 309]. Ces derniers ont suivi les concentrations de sept médicaments (l'acide salicylique, la caféine, le naproxène, le triclosan, le kétoproféne, l'ibuprofène et la carbamazépine) en été puis en hiver. Ils ont observé des performances boostées en période estivale pour le kétoproféne, le triclosan et la carbamazépine. A contrario, en période hivernale la dégradation et/ou rétention est plus faible à cause de :

- la baisse des températures qui ralentit le métabolisme des micro-organismes dégradant entre autres les micro-polluants pharmaceutiques. Il est à noter que ces derniers sont le processus de dégradation le plus important [164];
- la diminution d'ensoleillement qui réduit de ce fait la photo-dégradation directe et indirecte.
 Voir partie 3.6.2 page 61 pour plus d'information;
- la formation éventuelle d'une couche de glace à la surface de l'eau réduisant la pénétration solaire dans le milieu;
- la variation des paramètres physico-chimiques propices à l'adsorption.

Une comparaison des rendements d'épuration pour le naproxène et le diclofénac a été menée [256] et il a été observé des performances d'épuration de 52 % et 73 % en hiver pour le naproxène et le diclofénac alors qu'ils étaient respectivement de 92 % et de 96 % en période estivale. Cependant, les concentrations sont plus élevées en hiver qu'en été pour certaines molécules, comme le clarithromycine, l'érythromycine, la codéine, le diclofénac, le naproxène et le propanolol [243].

Les phénomènes d'évaporation et d'évapotranspiration sont liés aux conditions climatiques. Dans ces milieux, ils ont pour conséquence principale une diminution des volumes d'eau restitués au milieu superficiel relativement aux volumes entrant dans l'ouvrage. Cette diminution provoque une augmentation d'une part du TSH, donc mécaniquement une augmentation du temps de contact avec les processus de dégradation des polluants et d'autre part celle des abattements des molécules biodégradables [188,231].

En revanche, l'influence des temps de pluie ne semble pas être significative sur les capacités de dégradation et/ou rétention des résidus médicamenteux dans les STEU en général [359]. Une des

causes possibles serait que malgré un taux de dilution plus important suite au temps de pluie, le flux massique en composés reste inchangé en entrée de STEU.

Structure moléculaire

La capacité de la molécule à être biodégradée et/ou stockée dépend de sa structure chimique. Cependant, des rendements d'épuration différents pour l'ibuprofène et le kétoproféne, deux molécules aux structures chimiques très proches, ont été observées trés éloignés [56]. En effet, certaines molécules médicamenteuses sont chirales, autrement dit, l'une est l'inverse optique de l'autre en ayant une symétrique axiale tout en étant pas superposables (cas de l'ibuprofène et du naproxène par exemple). Peu d'études ont été faites sur l'influence de ce paramètre. Néanmoins,il a été montré que les molécules chirales sont dégradées dans les mêmes proportions par les processus abiotiques mais qu'en revanche, leur dégradation diffère lorsqu'il s'agit de processus biotiques [119, 195, 243]. Il est d'ailleurs suspecté une toxicité différente sur le vivant dans le cas où la molécule considérée est énantiomère S- ou R- [239].

Par ailleurs, le diclofénac, la carbamazépine et le kétoprofène sont des molécules qui sont régulièrement observées comme réfractaires au processus de dégradation des STEU, [157, 158, 301] pour ne citer qu'eux. En cause, leur structure chimique qui rend ces molécules difficilement biodégradables comme pour le kétoprofène où il y a un cycle aromatique (voir figure 3.7 page 59) [196].



Figure 3.7 – Formule topologique du kétoprofen.

Propriétés des molécules

Les propriétés intrinsèques des molécules, dont le pK_a , le Log K_{ow} et Log K_d , ne semblent pas être les seuls paramètres à expliquer l'adsorption ou non sur le médiat filtrant [41,222,283,382,407,408]. Néanmoins, le Log K_{ow} influence le devenir des molécules dans les différentes lignes de courant d'un cours d'eau via sa capacité d'adsorption sur les sédiments ou les MES [3]. Ils mettent aussi en évidence que selon leur localisation dans le cours d'eau, les molécules ne subissent pas les mêmes processus de dégradations (bio-transformation,photo-dégradation et transformation).

Conditions oxydantes du milieu

Les ouvrages sujets au colmatage de surface ont leur performances épuratoires fortement diminuées. En cause une réduction de l'oxygène dissous (confirmée par des mesures de rédox [270]) qui ne permettent plus aux processus biologiques (comme le développement de micro-organismes) de dégrader et/ou de stocker les micro-polluants.

Les différentes étapes de prétraitement en tête de STEU (dés-sableur et déshuileur notamment) impactent directement la qualité des EU dont entre autre le paramètre rédox. Plus le rédox est faible, plus les concentrations en oxygène dissous sont elles aussi faibles et moins le potentiel de biodégradabilité dans les ouvrages en aval est important.

Le rédox semble être un indicateur important de la biodégradabilité des résidus médicamenteux [164, 310] :

 En anoxie (rédox compris entre - 100 mV et 100 mV), le milieu semble permettre une bonne dégradation des polluants;

- En aérobie (rédox supérieur à 100 mV), le milieu permet de dégrader et/ou stocker des molécules comme l'ibuprofène, le naproxène, l'acide salicylique et la caféine [165, 255];
- En anaérobie (rédox inférieur à 100 mV), il semble, quant à lui, permettre la dégradation des polluants polyhalogénés comme le diclofenac ou le 17-β-estradiol [120, 389].

Modélisation des cinétiques de dégradation

Des modélisations des performances d'épuration et des cinétiques de dégradation ont permis de mettre en lumière que les équations cinétiques de dégradation des substances médicamenteuses les plus suivies, sont d'ordre 1 pendant une durée de 6 à 96 heures [90,259,305,407]. Les filières extensives les plus courantes, comme le lagunage, semblent d'ailleurs présenter de bonnes performances d'abattement. Ces dernières sont constantes dans le temps malgré les variations climatiques saisonnières [258].

3.6.2 Les résidus médicamenteux dans les ZRV

Abattement observés

Les ZRV telle-quelles sont définies dans ce projet (voir partie 3.1.2 page 50) sont très peu documentées en ce qui concerne le devenir des substances médicamenteuses. En effet, leur typologie pouvant être très variée via l'association et la combinaison de bassin, de prairie ou de fossé (voir figure 3.3 page 54), les processus de traitement sollicités sont eux aussi variés d'où une approche générale compliquée. De plus, elles sont généralement mises en œuvre à l'aval de STEU de petites collectivités qui n'ont ni les moyens humains, ni financiers et ni techniques pour évaluer les performances de ces ouvrages en terme de macro et micro pollution.

Cependant, l'AFB ont rapporté, suite à plusieurs suivis de ZRV sur le territoire national, des effets globalement positifs sur l'élimination de certains micro-polluants via une diminution de leur concentration avant rejet [5]. Des rendements d'épuration mesurés pour huit molécules sur 40 et sur cinq sites, mettent en lumière :

- une majorité de rendement d'épuration compris entres 30 et 70 %;
- la présence de rendements faibles voire nuls;
- quelques très bons rendements d'épuration;
- des capacités d'épuration différent d'un site d'étude à un autre.

Dans les cas particuliers où des substances sont réfractaires au traitement de la STEU, et donc fortement présent en entrée de ZRV, cette dernière peut participer significativement à leur abattement via par exemple la photo-dégradation directe et indirecte comme par exemple la carbamazépine, le diuron et le diazépam.

L'évaluation globale de la capacité d'abattement des micro-polluants pharmaceutiques des ZRV ou la mise en lumière de quelques molécules comme indicateurs de bon fonctionnement reste difficile à appréhender suite aux :

- grande diversité de familles pharmaceutiques mises sur le marché;
- variétés des propriétés physico-chimiques des molécules;
- mécanismes susceptibles de les dégrader et/ou stocker (biodégradation, photo-dégradation, phytoaccumulation, adsorption, etc);
- transformations possibles des molécules recherchées en une ou plusieurs autres molécules (via l'hydrolyse ou la conjugaison/déconjugaison par exemple) entre l'entrée et la sortie de la ZRV qui complique l'interprétation des bilans masse;
- conditions au sein de la ZRV (température, ensoleillement, TSH moyen, profondeur de l'eau, etc).

Part du sol

Comme vu précédemment, le sol est le siège du développement bactérien qui, de ce fait dégrade, la pollution [310] mais aussi un support de croissance pour les plantes. Il interfère aussi directement sur les polluants via l'adsorption et grâce à : l'affinité avec les molécules hydrophobes, les interactions de Van Der Waals, les interactions électrostatiques, les échanges d'ions et les complexifications de surface [89, 147, 287]. Actuellement, il n'y a pas d'étude scientifique portant spécifiquement sur les résidus pharmaceutiques dans le sol d'une ZRV.

Part de la photo-dégradation

En présence de bassin, les ZRV peuvent présenter souvent des surfaces au miroir importantes pouvant ainsi favoriser la photo-dégradation de certains composés médicamenteux [310]. Des taux de réduction importants ont été observés pour des substances médicamenteuses persistants via la photo-dégradation naturelle [16,121,198,233,277]. De plus, la photo-dégradation permet une meilleure biodégradation des polluants en général dont les germes pathogènes [277]. Par exemple, des effets positifs de la photo-dégradation naturelle sur les différentes substances de l'estriol ont été observés en distinguant [64] :

- La photo-dégradation directe correspond à l'effet des Ultra-Violets (UV) sur les molécules médicamenteuses photo-sensibles. Suite au rayonnement, elles se cassent à cause de l'adsorption de l'énergie solaire sur leur liaison intra-moléculaire;
- La photo-dégradation indirecte correspond à la génération de molécules fortement oxydantes (radicaux hydroxyle -OH) issues de la photo-dégradation directe des nitrates, Fe(III)-carboxylate et des substances humiques (par exemple les tannins et les lignines). Ces oxydants forts dégradent à leur tour des polluants dont une partie des résidus médicamenteux. Les substances humiques forment une grande variété d'oxydants [74] dont notamment : O_2 [146], O_2^-/HO_2 [132], H_2O_2 [93], e_{aq}^- [406] et l'état triplet de la substance humique ³HS^{*}. La photo-dégradation du carboxylate de Fe(III) et des nitrates produit des radicaux –OH [404, 414, 415].

3.7 Conclusion du chapitre

FPRvv et ZRV sont des ouvrages issus du génie écologique qui associent plusieurs processus naturels comme le développement de la biomasse végétale et microbienne, l'adsorption sur gravier ou encore la photo-dégradation par exemple. Bien que présents dans les deux types d'ouvrage, ces mécanismes ne sont pas mis en œuvre dans les mêmes proportions ce qui se traduit par des capacités d'abattement de la micro-pollution distinctes. De plus et dans le cas des ZRV, les facteurs météorologiques influencent fortement le fonctionnement de ces processus ce qui rend les observations de fonctionnement propre à la zone géographique d'étude.

Pour les FPRvv l'association de ces mécanismes permet un abattement significatif de la macropollution dont notamment sur la pollution organique, les MES et l'azote organique. A contrario, les performances épuratoires pour les ZRV semblent être liés fortement à la saison : des rendements d'épuration nuls, voir négatifs, en hiver sont observés sur plusieurs paramètres alors qu'en été ces ouvrages permettent un abattement significatif sur les NO_3^- notamment.

Les multiples processus de dégradation et/ou de stockage des résidus médicamenteux dans ces ouvrages permettent d'obtenir des abattements, plus ou moins importants, d'un large spectre de molécules. Cependant, la richesse de ces polluants, les variations des facteurs biotiques et abiotiques ainsi que les différentes géométries des ZRV rendent difficile d'avancer des capacités d'épuration globales. En effet ces dernières sont très dépendantes du site d'étude (géométrie, taux et type de végétalisation du milieu, présence de photo-dégradation, etc.) et des concentrations des EU.

3.8 Conclusion de la partie « État de l'art »

La consommation mondiale de médicaments est actuellement et principalement à destination des pays développés. A noter tout de même que des pays comme le Brésil, la Chine ou l'Inde sont de plus en plus demandeurs de produits pharmaceutiques suite à leur fort développement économique et leur politique d'accès aux soins. Leur consommation et utilisation depuis plusieurs décennies se traduisent notamment par la détection de la plupart d'entre eux dans plusieurs compartiments : cours d'eaux, nappes phréatiques, sols agricoles, mers et océans ainsi que dans une partie de la faune et la flore les composant. Leur cheminement jusqu'à ces milieux est multiple, cependant le flux le plus important provient des STEU domestiques (ou urbaines).

Ces dernières ont un abattement hétérogène sur le flux de médicaments. En effet, les capacités d'épuration sont dépendantes de nombreuses variables à savoir : la molécule étudiée, le type de filière, le processus de traitement ainsi que les conditions abiotiques et biotiques dans lesquelles ils se déroulent, la localité du site, etc.

Le cas de la filière FPRvv suivie d'une ZRV comme défini dans cette étude, suggère une épuration incomplète d'un nombre important de substances médicamenteuses bien que ces filières n'ont pas été prévues à cet effet. L'une des causes principales est la richesse de la variété des processus de biodégradation et/ou stockage des résidus médicamenteux. Cependant, les parts d'abattement complémentaires de la ZRV, tant sur la macro que sur la micro pollution, par rapport à la STEU ne sont que peu documentées tout comme le devenir sur le long terme des résidus médicamenteux dans ces milieux.

Enfin, les ZRV sont issues du génie écologique et ne disposent actuellement pas de règles de dimensionnement si ce n'est quelques principes à respecter lors de leur conception. L'objectif est alors de créer plusieurs milieux aquatiques différents pour augmenter et diversifier les processus de traitement possibles mais cela reste une approche très approximative et théorique.

3.9 Objectifs du projet de recherche

Comme nous venons de le constater, certaines connaissances manquent encore pour comprendre et évaluer de façon pertinente le fonctionnent et les capacités d'épuration, notamment celles des résidus médicamenteux, dans les Zones de Rejet (ZRV). De plus, dans la majorité des études réalisées, les performances sont exprimées en termes d'évolution des concentrations et sont évaluées de façon globale (bilans entrée-sortie [165]). Cette approche ne permet ni d'évaluer l'efficacité réelle du traitement (rôle de l'effet dilution/concentration), ni d'identifier les mécanismes impliqués lors de ces abattements [201]. De plus les paramètres opérationnels (composition qualitative de l'effluent, physico-chimiques, etc) peuvent, quant à eux, avoir une influence potentiellement significative sur le devenir de la pollution dans les eaux [390]. Enfin, les régimes d'écoulement présents dans les ZRV conditionnent, en partie, les capacités d'abattement de celles-ci et leur évolution sur le long termes est peu documentée. L'ensemble de ces paramètres est rarement mesuré simultanément lors de l'évaluation des performances d'épuration des ZRV. Aussi, ce type d'évaluation est menée généralement de façon ponctuelle et rarement sur plusieurs mois et années. Troisième partie Matériels et méthodes

Au commencement de cette étude, les objectifs de recherches portaient sur l'étude du fonctionnement des ZRV dans leur globalité : capacités de dégradation et/ou de dissipation de la pollution et évolution des modèles d'écoulement en lien avec le vieillissement des ouvrages. Cependant, pour nous permettre ces travaux, les premières tâches furent de développer des méthodes robustes, s'appuyant sur la littérature et sur les compétences des laboratoires ICUBE et IBMP, pour nous permettre de :

- prélever des échantillons représentatifs des milieux étudiés;
- acquérir les données caractérisant les conditions environnementales et physico-chimiques du milieu lors des campagnes de prélèvement;
- extraire les substances médicamenteuses recherchées des matrices liquides (eaux d'entrées et de sorties des ouvrages) et solides (boue et plantes);
- quantifier ces substances avec des seuils de détection de l'ordre du ng. L^{-1} pour la matrice liquide et du pg. g^{-1} pour la solide;
- déterminer les modèles d'écoulement des Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) à différentes saisons via des campagnes de traçages;
- comparer l'évolution des modèles d'écoulement inter et intra ZRV tout en prenant en comptes les variations des paramètres, biotiques et abiotiques, entre deux campagnes et trois sites distincts.

Ces derniers points sont regroupés et décrits dans les chapitres ci-après. A noter que le chapitre 2 page 97 de cette partie est basé sur des travaux de recherche préliminaires qui sont décrits, quant à eux, dans le chapitre 2 page 149 de la partie IV Résultats.

Enfin, le stockage de l'ensemble des données brutes acquises durant ces travaux, ainsi que les différents calculs associés (exception faite de celles en rapport avec l'étude des modèles d'écoulement de chaque site), ont été exclusivement réalisés via un logiciel de base de données (Microsoft ACCESS). J'ai développé cet outil pour me permettre de normaliser, centraliser et indexer l'ensemble des données produites par les multiples analyseurs, capteurs et sondes. Ainsi, les risques d'erreurs et le temps de manipulation ont été fortement réduits.

Cette partie est organisée de la façon suivante :

- Chapitre 1 : Choix, description et instrumentation des sites d'étude pour l'évaluation des performances des ZRV, page 69;
- Chapitre 2 : Identification et quantification des chaines métabolomiques des résidus médicamenteux, page 97;
- Chapitre 3 : Méthodes d'analyses de la dynamique saisonnière des modèles d'écoulement au sein des ZRV, page 109.

Chapitre 1

Choix, description et instrumentation des sites d'étude pour l'évaluation des performances des ZRV Les sites d'études sont des ouvrages exploités par les exploitants en conditions réelles de fonctionnement. Ils sont ainsi soumis aux nombreuses variations de paramètres environnementaux locaux, d'exploitation et de fonctionnement.

Dans ce chapitre il sera question :

- du choix et de la description des sites d'études;
- des prélèvements des matrices liquides et solides;
- de l'analyse des polluants usuels des Eaux Usées (EU);
- de l'acquisition des données abiotiques (autrement dit, les données météorologiques et physicochimiques);
- de l'extraction des micro-polluants des différentes matrices échantillonnées.

1.1 Panel des sites d'études

Au début de cette étude en 2011, l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM) dénombrait 800 Stations de Traitement des Eaux usées (STEU) sur son territoire administré (bassin hydrographique Rhin-Meuse). Elles permettaient alors de traiter l'équivalent de la pollution produite par environ 6,5 millions d'habitants. Une majorité de ces installations sont à destination de petites collectivités de moins de 2000 habitants.

Depuis 2009, il y a de plus en plus de Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) qui sont implantées entre la STEU et le milieu naturel. Actuellement le bassin Rhin-Mesure compte pas moins de 300 ZRV en fonctionnement ou sur le point de l'être. Il y avait donc un large choix de sites d'études potentiels.

1.2 Critères de choix des sites

Pour tirer partie au mieux de ce panel, des critères sélectifs ont été appliqués à chaque ouvrage pour retenir les trois ZRV les plus pertinentes au vue des attentes du présent projet de recherche. Les sites ont été sélectionnés via deux approches (figure 1.1 page 70) :

- la pertinence scientifique des résultats qui auraient été obtenus;

– les aspects pratiques qu'offraient les sites pour un tel suivi.



Figure 1.1 – Critères scientifiques et pratiques de choix des sites d'études.

Suite à l'application de ces critères sur le parc des ZRV disponibles, une commune et deux inter communales ont retenu notre attention, à savoir celle de :

- la commune de Liebsdorf;
- le Syndicat Intercommunal d'Assainissement (SIA) de Lutter et de Raedersdorf;
- le Syndicat Intercommunal à Vocation Multiple (SIVOM) de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken.
Les trois sites retenus sont situés dans le département du Haut-Rhin, dans le territoire du Sundgau (figure 1.2 page 71).



Figure 1.2 – Localisation des sites d'études (Extrait google.com/maps).

1.3 Les communes raccordées aux STEU étudiées

1.3.1 La commune de Liebsdorf

Cette commune se situe à 163 km de Strasbourg dans le Sud du département du Haut-Rhin, à 40 km de la ville de Bâle et est rattachée au canton d'Altkirch. Elle comptait 330 habitants en 2014 et est de type « rural ». A noter la présence d'une exploitation agricole sur la commune qui toutefois ne rejette pas de pollution dans le réseau de collecte des EU.

Actuellement, 124 habitations sont connectées au réseau d'assainissement collectif dont 49 sont encore équipées d'une fosse septique. Par ailleurs, 3 habitations équipées d'un système de traitement autonome ne sont pas raccordées au réseau. Le réseau de la commune est mixte à prédominance unitaire.

1.3.2 Le SIA de Lutter et de Raedersdorf

Les communes de Lutter et de Raedersdorf se situent à 153 km de Strasbourg dans le Sud du département du Haut-Rhin, à 25 km de la ville de Bâle en Suisse. Elles sont de type « rural » et sont rattachées au canton d'Altkirch. En 2014, elles comptaient respectivement 277 et 504 habitants. A noter la présence d'une école d'une cinquantaine d'élèves sur la commune de Lutter et de trois exploitations agricoles sur la commune de Raedersdorf.

Actuellement 112 habitations de la commune de Raedersdorf sont raccordées à la STEU et un peu moins des deux tiers de ces habitations disposent encore d'équipement de prétraitement de type « fosses septiques » ou « fosses toutes eaux ». Le réseau d'assainissement de la commune est principalement de type unitaire.

A l'heure actuelle, seules 10 habitations de la commune de Lutter dotées de fosses septiques encore en service sont raccordées à la STEU. A cela s'ajoute l'école qui est quant à elle directement raccordée. Le réseau d'assainissement est à très forte prédominance séparatif (90 % du réseau communal).

1.3.3 Le SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken

Les communes de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et Hecken sont situées à 134 km au sud de Strasbourg et à une dizaine de kilomètres au Nord-Ouest d'Altkirch (soit à environ 20 km au Sud-Ouest de Mulhouse). Elles sont rattachées au canton de Masevaux. Respectivement, elles comptaient en 2014 : 276, 183, 286 et 455 habitants. La commune de Diefmatten dispose de sa propre STEU et n'est pas raccordée aux autres communes.

Actuellement sur les 922 habitations annoncées, seulement 918 sont raccordées à la STEU. Le réseau d'assainissement des trois communes est très majoritairement unitaire, avec une seule rue à Gildwiller où le réseau est de type séparatif (7 habitations concernées).

A noter que la quasi-totalité des effluents transitent encore par des fosses septiques. En effet, seules 7 habitations de Gildwiller sont directement raccordées au réseau d'assainissement (environ 2 %). La déconnexion des fosses en service étant prévue graduellement à moyen terme.

1.4 Filière de traitement des STEU : les FPRvv

Les trois sites retenus ont le même type de STEU à savoir un Filtre Plantés de Roseaux à deux étages de filtration verticale (FPRvv). Leur ZRV, située entre la STEU et milieu récepteur, viennent compléter ces ouvrages. Ces FPRvv , ainsi que leur ZRV, ont été mis en service respectivement en 2009, 2009 et 2010.

1.4.1 Capacités de traitement

Connaissant les origines et quantités d'EU collectées dans le ou les collectivité(s), le nombre d' équivalent habitant (EH) a été déterminé pour chaque collectivité. Ce dernier, utilisé pour le dimensionnement des STEU, a permis de déduire les flux de pollution à traiter. Les STEU étudiées ont été dimensionnées pour le nombre d'EH décrit dans le tableau 1.1 page 72.

	Liebsdorf	Lutter	Falkwiller
Nombre de EH	350	$970_{DBO5=50g.j^{-1}}$	1 450

Tableau 1.1 – Nombre d'Équivalent Habitant (EH) ayant servi de base pour le dimensionnement des FPRvv des collectivités étudiées.

Les caractéristiques du dimensionnement des FPRvv sont extraites des rapports de *Contrôle tech*nique et de fonctionnement des stations d'épuration émis par LORraine Eau Assistance Techinque (LOREAT) pour le compte de l'AERM (disponible auprès de l'AERM). Les dimensions des FPRvv sont fonctions des charges hydrauliques et organiques à dépolluer. Ces dernières sont décrites dans les tableaux 1.2 page 72 et 1.3 page 73.

Les charges hydrauliques et organiques caractéristiques de ces collectivités sont rapportées, respectivement, dans les tableaux 1.2 page 72 et 1.3 page 73.

Débit $(m^3.j^{-1})$	Liebsdorf	Lutter	Falkwiller
Temps sec eaux usées	77	122	174
Eaux claires parasites (ECP)	19	128	95
Temps sec	96	250	269
Débit maximal temps de pluie	204	450	/
Débit de référence	201	450	1 080

Tableau 1.2 – Charges hydrauliques ayant servi de base pour le dimensionnement des STEU.

Flux $(kg.j^{-1})$	Liebsdorf	Lutter	Falkwiller
DBO5	18	48,5	85
DCO	35	116,4	174
MES	32	48,5	130,5
NK	3,6	9,7	21,8
Pt	0,9	/	4,4

Tableau 1.3 – Charges organiques ayant servi de base pour le dimensionnement des STEU.

Avec :

- DBO5 : Demande Biologique en Oxygène en 5 jours;
- DCO : Demande chimique en Oxygène;
- MES : Matières En Suspension;
- NK : Azote de Kjeldahl;
- Pt : Phosphore total.

1.4.2 Performances attendues

En France les STEU sont dimensionnées en fonction, d'une part, de la qualité du milieu superficielle récepteur des eaux traitées (autrement dit le cours d'eau récepteur) et, d'autre part, des quantités de pollution émises par la ou les collectivité(s). Les performances attendues par les STEU correspondent alors à celles nécessaires pour ne pas dégrader la qualité du cours d'eau. Elles sont alors exigées en termes de concentrations maximales acceptées pour les polluants de référence dans les eaux dépolluées ainsi qu'en terme de rendements d'épuration (ou capacité d'abattement) par la STEU.

Les performances attendues pour les STEU étudiées sont rapportées dans le tableau 1.4 page 73. En condition de temps sec les performances sont à atteindre en terme de concentrations et de rendements d'épuration, alors qu'en temps de pluie seule une des deux obligations doit être satisfaite.

	Paramétre	Liebsdorf	Lutter	Falkwiller
DBOS	Concentration $(mg.L^{-1})$	25	25	25
	Rendement d'épuration (%)	90	90	95
DCO	Concentration $(mg.L^{-1})$	100	125	125
	Rendement d'épuration (%)	80	90	80
MES	Concentration $(mg.L^{-1})$	30	35	35
MILD	Rendement d'épuration (%)	95	85	95
NU+	Concentration $(mg.L^{-1})$	5	/	/
	Rendement d'épuration (%)	Mai à septembre : 95 puis 50	/	/
NK	Concentration $(mg.L^{-1})$	/	10	10
	Rendement d'épuration (%)	/	75	80

Tableau 1.4 – Performances d'épuration des STEU attendues en temps sec puis en temps de pluie.

1.5 Traitement complémentaire : les ZRV

1.5.1 Objectifs attendus lors de leur mise en œuvre

Lors de la mise en œuvre des ZRV, les objectifs étaient :

- un traitement de finition : complément de l'épuration, compte tenu de la sensibilité des milieux récepteurs;
- la création d'un milieu naturel zone tampon en lieu et place du tuyau qui permet usuellement d'acheminer les eaux dépolluées vers le milieu naturel superficiel.

Il est à noter que dans le cas de la STEU implantée à Lutter, la mise en œuvre de la ZRV fut la contre partie demandée par la police de l'eau locale afin de déplacer le point de rejet. En effet, ce dernier était initialement prévu dans l'Ill, occasionnant des frais de terrassement et de matériels supplémentaires (voir partie annexe B page 295) mais grâce à l'implantation de la ZRV, il a pu être rapproché au ruisseau attenant à la STEU.

1.5.2 Conception et dimensionnement

En sortie du second étage de traitement, les effluents circulent à travers la ZRV avant de rejoindre le milieu récepteur. De plus lors de potentiel dysfonctionnement de la STEU, les effluents partiellement épurés provenant des by passes et trop-pleins rejoignent le milieu naturel via la ZRV. L'implantation de la ZRV s'est faite en valorisant au maximum l'espace restant disponible sur le site de la STEU et en respectant les principes de mise en œuvre énoncés par [7] et rappelés dans la partie 1, chapitre 3 à partir de la page 49.

1.5.3 ZRV de la commune de Liebsdorf

Elle est composée de deux noues plantées (figures 1.3 page 74 et 1.4 page 74).



Figure 1.3 – Schéma de la ZRV de Liebsdorf avec en (1) venturi d'entrée des eaux du FPRvv et en (2) venturi de sortie des eaux - Inkscape.



Figure 1.4 – De gauche à droite : ZRV de Liebsdorf aux mois de juillet et de janvier 2015 - M. NUEL (2015).

Les données générales sur le dimensionnement de la ZRV sont présentées dans les tableaux 1.5 page 74 et 1.6 page 75.

Paramètre	Temps sec	Débit de référence
Débit (m^3/j)	96	201
Temps de séjour Hydraulique (TSH) (h)	12,5	6

Tableau 1.5 – Caractéristiques hydrauliques de la ZRV de Liebsdorf (comprenant les deux noues).

Avec l'équation 1.1 du Temps de Séjour Hydraulique théorique (TSH) :

$$TSH = \frac{Volume}{D\acute{e}bit} \tag{1.1}$$

Type	Fossé/Noue
Pente des berges	1 pour 1
Longueur (m)	38
Largeur au fond (m)	1,70
Profondeur (m)	0,4
Surface unitaire $(m^2/Noue)$	63
Surface par habitant (m^2/hab) ,	0,36
Volumes (m^3)	25

Tableau 1.6 – Caractéristiques physiques d'une noue de la ZRV de Liebsdorf.

1.5.4 ZRV du SIA de Lutter et de Raedersdorf

En sortie du second étage de traitement, les effluents circulent à travers la ZRV (de type mare) avant de rejoindre le milieu récepteur comme indiqué sur les figures 1.5 page 75 et 1.6 page 75.



Figure 1.5 – Schéma de la ZRV de Lutter avec les entrées et sorties d'eau s'effectuant via des canaux venturis - M. NUEL (2017).



Figure 1.6 – De gauche à droite : ZRV de Lutter aux mois de juillet puis de janvier 2015 - M. NUEL (2015).

Les données générales sur le dimensionnement de la ZRV sont présentées dans les tableaux 1.7 page 76 et 1.8 page 76.

La ZRV a été conçue en utilisant au mieux la place disponible entre la STEU et le cours d'eau et a été réalisée en déblais. L'étanchéité du fond (nécessaire pour obtenir un milieu en eau de façon

permanente) a été assurée par la mise en place d'une couche d'argile compte tenu d'une perméabilité du sol en place relativement importante. La particularité de cet ouvrage est une variation de 10 à 90 cm du tirant d'eau (figure 1.7 page 76).



Figure 1.7 – Coupe longitudinale de la ZRV de Lutter lors de sa mise en service.

Au-delà de ces caractéristiques générales, la ZRV a également fait l'objet d'attentions particulières visant à générer une diversité de milieux :

- sinuosité des berges;
- variation des pentes de berge en visant un « adoucissement » maximal au vue des contraintes foncières (pente moyenne de 1 pour 4);
- profondeurs variées avec des zones de « hauts fonds » » et un chenal central peu profond.

Ces aménagements ont eu pour effet observables quelques mois après travaux, la mise en place d'habitats diversifiés avec des zones sèches de haut de berge, des milieux humides de transition en suivant le profil en pente douce des berges et des zones aquatiques au centre de la zone.

Paramètre	Temps sec	Débit de référence
Débit (m^3/j)	250	450
TSH (h)	41	23

Tableau 1.7 – Caractéristiques hydrauliques de la ZRV de Lutter.

Type	Surfacique bassin (Mare)
Forme	Allongée
Pente des berges	1 pour 4
Profondeur (m)	0,1 a 0,9
Surface (m^2)	750
Surface par habitant (m^2/hab)	0,77
Volumes (m^3)	425

Tableau $1.8-{\rm Caractéristiques}$ physiques de la ZRV de Lutter.

1.5.5 ZRV du SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken

La ZRV a été conçue en utilisant au maximum la place restant libre sur le terrain d'implantation et en déblais. Il est en ressort une ZRV principalement de type fossé méandreux avec une mare au début d'ouvrage (figures 1.8 page 77 et 1.9 page 77). L'ouvrage a une longueur d'environ 95 mètres comme renseigné dans le tableau 1.9 page 78. Les données générales sur le dimensionnement de la ZRV sont présentées dans le tableau 1.9 page 78.



Figure 1.8 – Schéma de la ZRV de Falkwiller avec localisation des prises de vue des photographies de la figure 1.9 et les entrées et sorties d'eau s'effectuant respectivement via un canal venturi et un seuil triangulaire - M. NUEL (2017).



Figure 1.9 – Cheminement des écoulements dans la ZRV de Falkwiller - M. NUEL (01/2016).

Туре	Mixte (Mare/Noue)
Pente des berges	1 pour 1
Longueur (m)	95
Largeur maximale au fond (m)	5
Profondeur (m)	0,1
Surface (m^2)	140
Surface par habitant (m^2/hab)	0.1
Volumes (m^3)	60

Tableau 1.9 – Caractéristiques physiques de la ZRV de Falkwiller.

1.5.6 Synthèse des caractéristiques de la topographie des ZRV

Les éléments de la topographie détaillés dans les paragraphes précédemment sont synthétisés dans le tableau 1.10 page 78.

	Liebsdorf	Lutter	Falkwiller
Туре	Fossés	Mare	Mixte (mare/fossé)
Pente des berges	1 pour 1	1 pour 4	1 pour 1
Longueur maximale (m)	38	40	95
Largeur maximale du fond (m)	1,70	13	5
Profondeur (m)	0,4	$0,1 \ge 0,3$	0,1
Surface (m^2)	63 / Noue	750	140
Surface par habitant (m^2/hab)	0,36	0,77	0,1
Volumes (m^3)	50	425	60
Volume par habitant (m^2/hab)	0,142	$0,\!438$	0,041

Tableau 1.10 – Synthèse des caractéristiques physiques des ZRV suivies.

1.5.7 Végétation des ZRV

Sur les trois ZRV il y a eu des plantations de matériels végétales (figures 1.10 page 79, 1.11 page 79 et 1.12 page 80). Ces dernières étaient en accord avec la liste des espèces recommandées dans [7] qui propose des variétés végétales locales et typiques de ces milieux.

Sur les pourtours des noues à Liebsdorf, diverses espèces ligneuses ont été plantées (aulnes, saules et peupliers) à raison d'une bouture tous les 4 mètres ainsi que des hélophytes sur le fond du fossé. Au niveau des bordures de berge de la ZRV à Lutter, des végétaux semi-aquatiques de type hélophytes (tels que les laîches, joncs, massettes et iris) ont été plantés. A Falkwiller, il a été mis sur l'ensemble des bordures des berges des végétaux de type hydrophytes et hélophytes.



Etat initial de la ZRV de Liebsdorf :

Figure 1.10 – De gauche à droite : ZRV de Liebsdorf aux mois de juillet 2009 et d'octobre 2011 - Photographie AERM.

Etat initial de la ZRV de Lutter :



Figure 1.11 – De gauche à droite : ZRV de Lutter aux mois d'août 2009 et de novembre 2010 - Photographie AERM.

Etat initial de la ZRV de Falkwiller :



Figure 1.12 – De gauche à droite : entrée puis sortie de la ZRV de Falkwiller en 2010 - Photographie AERM.

Après leur construction les sites ont évolués sans intervention humaine. De ce fait, des espèces environnantes ont colonisé ces milieux humides et on y trouve actuellement une importante variété d'espèces, de familles et de genres.

Proposition d'amélioration : La superficie colonisée par les espèces végétales dans les ZRV est visuellement variable selon les espèces considérées mais aussi selon la période de l'année des observations. En effet, le milieu est en constante évolution floristique pouvant provoquer l'apparition d'espèces et la disparition d'autres. Il pourrait être intéressant dans de futurs travaux de réaliser un inventaire des espèces présentes, peut être au niveau de l'année ou encore de la saison, afin d'évaluer cette dynamique. Ces observation pourraient mener à conclure sur les noms de variétés les plus aptes à se développer naturellement et spontanément dans ces milieux.

1.5.8 Exploitation des ZRV

L'exploitation des ZRV consiste pour le moment uniquement à une fauche annuelle de la végétation en haut des berges. L'impact de l'entretien de la ZRV sur le coût de fonctionnement global de la STEU reste marginal. Deux points sont à noter :

- 1. depuis 2013 l'exploitant du site de Liebsdorf faucarde en période hivernale les iris qui se sont développés à partir du fond des noues. D'après l'exploitant, ces derniers encombrent trop l'écoulement du fait de l'accumulation des plantes précédemment fanées;
- 2. suite aux recommandations du maître d'œuvre des installations à Falkwiller, lors de la mise en service des ouvrages, la commune avait retiré le seuil de type « déversoir triangulaire » en sortie de la ZRV. En effet il craignait alors une mise en charge importante de la ZRV due à une influence avale trop forte des hauteurs d'eau. Ce dernier a été remis en place pour assurer le suivi des performances d'épuration.

1.6 Le milieu récepteur des eaux en sortie des ZRV

Les trois sites d'études font partie du bassin hydrographique de l'Ill puis rejoignent *in fine* le Rhin. Les milieux superficiels récepteurs immédiats des EU sont tous les trois de petits cours d'eau.

1.6.1 Commune de Liebsdorf

Les eaux traitées par la STEU se déversent dans un fossé « Le Liebsdorfergraben » qui rejoint « le ruisseau de Grumbach » à Durlinsdorf, lequel se déverse dans « la Largue » (figure 1.13 page 81). La

Largue était classée en 2007 qualité moyenne (passable) à la station de mesures de Seppois-le-Bas et qualité bonne en 2008.



Figure 1.13 – Vue aérienne extraite de geoportail.fr et photographie du milieu récepteur des eaux de la STEU de Liebsdorf - M. NUEL (2011).

1.6.2 SIA de Lutter et de Raedersdorf

Le milieu récepteur est le ruisseau « Le Birquelé ». Ce petit cours d'eau, sous-affluent de l'Ill via le Lutterbach, présente une sensibilité relativement importante en raison de :

- son très faible débit en période d'étiage (la carte IGN 1/25 000 indiquant même un caractère temporaire) ;
- sa faible pente qui autorise une dynamique hydromorphologique limitée;
- son état physique dégradé par un tracé rectiligne et un manque de végétation qui ne favorise pas l'autoépuration.



Figure 1.14 – Vue aérienne de geoportail.fr et photographie du milieu récepteur des eaux de la STEU de Lutter - M. NUEL (2011).

Cette sensibilité du milieu récepteur a ainsi conduit les services de police de l'eau notamment à accepter le rejet dans le Ruisseau Le Birquelé, en alternative à un rejet dans l'Ill relativement coûteux, sur la base de la création d'un milieu tampon avant restitution dans ce petit cours d'eau (voir Annexe B page 295).

1.6.3 SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken

En sortie de la ZRV les eaux épurées se rejettent dans le cours d'eau attenant à la STEU à savoir le Soultzbach. Ce ruisseau rejoint ensuite la Largue puis l'Ill (figure 1.15 page 82).



Figure 1.15 – Vue aérienne de geoportail.fr et photographie du milieu récepteur des eaux de la STEU de Falkwiller - M. NUEL (09/2016).

La station hydrographique la plus proche se trouve sur la Largue au niveau de la commune de Spechbach-Le-Bas. En 2010 la qualité des eaux était évaluée à « bonne qualité » et son objectif est le maintient du bon état jusque en 2027.

Les trois sites d'étude ont comme points communs d'être en fonctionnement depuis la même période et d'être équipés d'une STEU de type FPRvv suivie d'une ZRV. Cependant, ils diffèrent par rapport à la taille des collectivités raccordées ainsi que sur la morphologie des ZRV : mare (Lutter), mare puis fossé végétalisé (Falkwiller) et fossé végétalisé (Liebsdorf). Ces trois dernières ZRV ont eu leurs dynamiques saisonnières de modèle d'écoulement d'étudiées et seulement celles de Lutter et de Falkwiller ont eu leurs performances d'abattement de la pollution d'évaluées. Dans la suite de ce chapitre, nous allons détailler les méthodologies des prélèvements des échantillons liquides et solides, d'extractions des résidus médicamenteux de ces échantillons et le traitement des données acquises pendant les campagnes de prélèvement et après la quantification des polluants usuels réalisée.

1.7 Stratégies de prélèvement

Sur les trois sites d'étude décrits précédemment, seuls ceux de Lutter et de Falkwiller ont eu leur performances d'épuration évaluées pour, à terme, pourvoir comparer les performances et le fonctionnement d'une ZRV de type mare et une autre de type fossé végétalisé. Par ailleurs, la ZRV de Liebsdorf aurait présenté une complexité d'interprétation de la rétention des résidus pharmaceutiques dans les végétaux du fait du partage des flux entrants dans chaque noue qui est difficilement quantifiable. Les dernières portaient sur les polluants usuelles des EU ainsi que sur les résidus pharmaceutiques. (voir respectivement les parties 1.9.1 page 89 puis 1.10 page 92). Les campagnes de mesure de ces performances ont débuté en juin 2015 et ont duré deux années.

1.7.1 Détail du programme d'échantillonnage

Pour comparer les deux fonctionnements des installations de Lutter et de Falkwiller, le programme d'échantillonnage initial a été le même tant sur le nombre de prélèvement que sur leur fréquence et leur méthodologie respective. Il se divise en deux types de prélèvement :

- 1. les matrices liquides, à savoir les eaux d'entrée et de sortie des STEU ainsi que les eaux de sortie des ZRV dans lesquelles les concentrations en polluants usuels et pharmaceutiques ont été mesurées.
- 2. les matrices solides, à savoir : cinq échantillons de plantes et une de boue provenant de la ZRV où les concentrations en micropollution ont été recherchées.

Les campagnes de prélèvement ont été faites tous les deux mois pendant deux ans et à une semaine d'intervalle entre les sites.

1.7.2 Échantillonnage des plantes

Les plantes ont été échantillonnées dans le but d'observer, ou pas, le transfère de substances médicamenteuses des eaux vers les plantes.

Choix des espèces : Lors de la création des méthodologies de prélèvement, cinq espèces végétales étaient communes aux deux sites, à savoir :

- Callitriche (*Callitriche palustris*);
- Carex (*Carex caryophyllea*);
- Iris (*Iris pseudacorus*);
- Jone (Juncus effuses)
- Saules (Salix alba).

Bien que ces cinq espèces furent observées sur les deux sites lors de la création de méthodologies, deux des cinq espèces ne furent plus présentes sur le site de Falkwiller, à savoir la callitriche et le carex. Ces disparitions s'expliquent en partie par la gestion de la végétation qui évolue de façon autonome et sans entretien particulier depuis la mise en fonctionnement des ouvrages

Elles ont été alors remplacées par la jussie rampante (*Ludwigia peploides*) et la balsamine de l'Himalaya (*Impatiens glandulifera*) qui étaient à ce moment là deux espèces fortement présentes sur le site (bien que la balsamine de l'Himalaya n'était pas présente sur le site une année auparavant). Aussi, l'iris du site de Falkwiller n'a pas repoussé pour la seconde année de suivi ainsi que la callitriche qui ne fut plus détectée au printemps 2017.

Hormis la balsamine de l'Himalaya qui est considérée comme une espèce invasive [300], les autres plantes sont caractéristiques des zones humides et sont considérées comme des espèce locales.

Localisation dans l'ouvrage : Elle s'est faite en fonction de leur proximité à l'arrivée des effluents et, le cas échéant, dans le chemin préférentiel d'écoulement (figures 1.16 page 84 pour Lutter et 1.17 page 85 pour Falkwiller). L'objectif était alors de maximiser la possibilité d'avoir des composés médicamenteux dans ces échantillons aux vues des très faibles concentrations de résidus médicamenteux suspectées dans ces matrices.

Cependant, nos travaux portant sur les modèles d'écoulement dans les ZRV (décrits dans le chapitre 1 à partir de la page 125) ont mis en évidence que ces milieux ne présentaient pas un mélange des flux homogène (présence notamment de chemins préférentiels d'écoulement et *a contrario* de zones sans renouvellement d'eau). L'exposition des végétaux au flux entrant dans la ZRV ne fut donc pas le même selon le site de développement de la plante dans l'ouvrage et à une campagne de prélèvement donné. De plus, à cause de la variation du débit entrant ou suite à des changements de conditions météorologiques, la même plante, dans un ouvrage donné, a pu avoir des expositions différentes au flux de pollution.

Parmi les espèces présentes sur le site de Lutter, la callitriche, le carex et le jonc sont situés dans le périmètre immédiat du déversement des eaux dépolluées de la STEU. Pour la ZRV de Falkwiller, l'iris, le jonc, le saule et la balsamine de l'Himalaya sont situés dans le chenal de trois mètres de longueur en entrée de ZRV. Dans cette configuration, ces plantes sont directement exposées au flux d'eau entrant. En revanche et pour ce même site, la jussie rampante recouvre toute la largeur de l'ouvrage mais elle est plus éloignée de l'arrivée d'eau (environ 10 mètres).



Figure 1.16 – Schéma de la ZRV de Lutter avec localisation des prélèvements de plantes et de sol - M. NUEL (2017).

Matériel végétal prélevé : Sur toutes les plantes composant ce suivi, seules les parties aériennes de type feuille furent prélevèes tout en favorisant les jeunes pousses et évitant les parties mortes. En prélevant que les parties aériennes de type feuille, l'objectif était alors de pérenniser le développement du pied de la plante pour éviter qu'il ne disparaisse durant les deux années de suivi. A chaque campagne, le même pied a été prélevé d'environ 150 g de matière par plante. L'objectif était alors d'avoir, au minimum, 20 g de matière végétale déshydratée en vue de l'extraction des résidus médicamenteux décrite dans la partie 1.10 page 92. Sur chaque site d'étude et pour chaque espèce étudiait, le même plant végétal a été échantillonné pendant les deux années qu'a duré le suivi.

1.7.3 Échantillonnage de la boue

Localisation dans l'ouvrage : L'échantillon de boue est échantillon composite de trois prélèvements réalisés l'un proche de l'entrée des eaux, un autre en milieu d'ouvrage et un dernier vers la sortie (figures 1.16 page 84 pour Lutter et 1.17 page 85 pour Falkwillier).

Matériel prélevé : Pour éviter de créer des chemins préférentiels d'infiltration dans les ouvrages, seul le voile de boue supérieur fût prélevé préservant ainsi le sol en place ou la couche d'argile rapportée selon les cas. L'objectif était alors d'obtenir 100 g de matière égouttée en vue de l'extraction des résidus médicamenteux.

1.7.4 Échantillonnage des eaux en entrée et en sortie

Les méthodologies mises en œuvre pour les prélèvements s'appuient sur [84] [104] et [67]. Les prélèvements ont été asservis au débit pendant 24 heures usuellement appelés « Bilans 24 h ». Il en ressort des échantillons dits représentatifs de la qualité journalière des effluents passant aux points de mesure.

Localisation sur le site : Pour les deux sites d'étude, la matrice liquide regroupe les échantillons d'eau prélevés au niveau de (figure 1.18 page 85) :

- l'entrée de STEU pour les eaux brutes;
- la sortie de la STEU (ou autrement dit en entrée de ZRV) pour les eaux réglementairement épurées;
- en sortie de ZRV.

Matériel de prélèvement : Les échantillons ont été prélevés via des prélèveurs automatiques et réfrigérés (TELEDYNE ISCO, Lincoln, Nebraska; fiche technique disponible en annexe C page 297) et dans des flacons en verre. La réfrigération (entre 0 et 1 °C) des échantillons *in situ* pendant les



Figure 1.17 – Schéma de la ZRV de Falkwiller avec localisation des prélèvements de plantes et de sol ainsi que la prise de vue des photographies de la figure 1.9 – M. NUEL (2017).



Figure 1.18 – Schéma des points de prélèvement d'eau lors des bilans 24 h.

prélèvements d'eau a limité leur dégradation notamment vis-à-vis de la problématiques des substances médicamenteuses thermo-sensibles.

Les préleveurs étaient asservis à des capteurs à ultrason (IJINUS, Mellac, France; fiche technique disponible en annexe D page 301). Ces derniers sont positionnés au dessus des ouvrages de comptage au point de prélèvement (figure 1.19 page 86). Mesurant une hauteur d'eau, ils en déduisent les débits instantanés via les équations spécifiques hauteur-débit des ouvrages de comptage. En fonction du pas de temps de mesure (dans notre cas 1 minute) un volume écoulé est alors calculé pour assurer l'asservissement.

Mesure des débits aux points de mesure : Plusieurs équipements de comptage des effluents ont été mis en place en entrée et en sortie d'ouvrage pour, notamment, répondre aux attentes réglementaires. Ces derniers sont décrits ci-après.

A Lutter : les trois ouvrages de comptage sont des canaux venturis à ouverture exponentielle de type II (ISMA, Forbach, France). L'équation 1.2 85 permet de calculer les débits y transitant.

$$Q = -0,3311.h + 735,1.h^2 + 80,7.h^3 + 6210.h^4$$
(1.2)



Figure 1.19 – Mesure de la hauteur d'eau dans le canal venturi en sortie de STEU (ou entrée de ZRV) à Lutter en juillet 2016 et prélèvement d'eau asservi à la mesure du débit - M. NUEL (07/2016)

- Q : débit calculé (m^3/h)

– h : hauteur d'eau (m)

A Falkwiller : les ouvrages de comptages en entrée et en sortie de STEU sont des canaux venturis à ouverture exponentiellement de type III (ISMA, Forbach, France). L'équation 1.3 page 86 lie la hauteur d'eau au débit.

$$Q = -0,58461.h + 1156,085.h^2 - 1125.h^3 + 6550.h^4$$
(1.3)

En sortie de ZRV, il y a un seuil métallique à ouverture triangulaire avec rebord et paroi mince (figure 1.20 page 87). La relation de Hager (équations 1.4 et 1.5) permet de connaître le débit en fonction de la hauteur d'eau.

$$Q = \frac{8}{15} \cdot C_d \cdot tan\left(\frac{\alpha}{2}\right) \cdot (2.g.h^5)^{\frac{1}{2}}$$
(1.4)

Avec :

$$C_d = \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot \left[1 + \left(\frac{h^2 \cdot tan(\frac{\alpha}{2})}{3 \cdot B \cdot (h+w)} \right) \right] \cdot \left[1 + \frac{0,66}{h^{\frac{3}{2}} \cdot tan(\frac{\alpha}{2})} \right]$$
(1.5)

et:

- B : largeur du seuil (m);
- $-\alpha$: angle d'ouverture du seuil (rad);
- h : hauteur d'eau au droit du seuil (m).

Prélèvements asservis au débit : Pour chaque point de prélèvement, les étapes d'asservissement pour la constitution d'un échantillon représentatif d'une journée de fonctionnement furent les suivantes :

- 1. mesurer le débit à l'instant t au point de prélèvement;
- 2. extrapoler le débit instantané au débit journalier;
- 3. fixer un minimum de prélèvements sur les 24 h que dure le prélèvement (dans notre cas 150);
- 4. déduire les volumes d'eau écoulés au point de mesure entre deux prélèvements;
- 5. programmer 8 impulsions entre deux prélèvements dans l'objectif de détecter toute anomalie de dysfonctionnement rapidement ;

La limite basse de 150 prélèvements par bilan 24 h a été fixée afin d'avoir des échantillons considérés comme représentatifs de la qualité moyenne des eaux. Les prélèvements unitaires étaient de 50 mL (limite basse de la capacité de prélèvement des préleveurs). L'échantillon moyen fut alors d'environ 7 L (volume fonction des conditions journalières de fonctionnement des ouvrages) par point de prélèvement. Les analyses des polluants usuels et des micro-polluants nécessitaient respectivement au maximum 2 L et 1,5 L d'échantillon (voir parties 1.9 page 89 et 1.10 page 92 pour plus d'informations sur les méthodologies employées).

Il est à noter que :



Figure 1.20 – Seuil à section triangulaire en sortie de ZRV à Falkwiller - M. NUEL (05/2016).

- avant chaque séquence d'échantillonnage, il y avait automatiquement un rinçage des tuyaux d'aspiration avec l'eau du point de mesure pour limiter les contaminations croisées entre deux échantillons unitaires successifs;
- les tuyaux de prélèvement ainsi que le flaconnage ne permettent pas l'adsorption des composés médicamenteux [84], [104] et [67];
- le TSH n'ont pas été pris en compte lors de la programmation des préleveurs automatiques.
 Cependant, ces derniers sont inférieurs au temps de prélèvement (voir chapitre 1 de la partie Résultat à partir de la page 125).

1.8 Acquisition des données abiotiques

Ces données ont été acquises lors des campagnes de prélèvement d'échantillons à Falkwiller et à Lutter ainsi que durant les campagnes de traçage qui ont eu lieu sur les trois sites (voir partie 3 à partir de la page 109). Elles correspondent aux données météorologiques et aux paramètres physico-chimiques des eaux.

1.8.1 Données météorologiques

Le développement de la faune et de la flore des ZRV est dépendant des conditions météorologiques. De cette dépendance peuvent découler des variations de fonctionnement. Pour prendre en compte ce facteur abiotique, une station météorologique (ADCON, Klosterneuburg, Autriche) a été implantée sur le site de Falkwiller et sur celui de Lutter (figure 1.21 page 88).

Elles fonctionnent en autonomie énergétique via une batterie et un panneau solaire. Le pas de temps des mesures a été fixé à 15 min. Les données collectées sont envoyées via un module GSM toutes les 15 min sur les serveurs de Adcon où elles sont stockées et librement accessibles à la consultation et au téléchargement depuis nos postes de travail.

Les paramètres environnementaux suivants sont mesurés :

- la pluviométrie (en mm);
- le rayonnement solaire (en W/m^2);
- la direction du vent (en °);
- la vitesse du vent (en km/h);
- la température (en °C);
- l'hygrométrie (en %);
- la pression atmosphérique (en mbar).

La connaissance de ces paramètres au plus proche des sites d'études nous a permis de connaître d'une part la lame d'eau précipitée. Cette dernière impacte fortement les charges hydrauliques entrant



Figure 1.21 – Stations météorologiques de Falkwiller (droite) et de Lutter (gauche) - M. NUEL (11/2016).

dans la STEU du fait des réseaux de type unitaire présents (collecte des EU et des eaux de pluie dans le même réseau). D'autre part, ces paramètres environnementaux nous ont aussi permis d'estimer l'évaporation et l'évapotranspiration (ETP) potentielle.

Calcul de l'évaporation : Elle a été calculée pour la ZRV de Lutter du fait de sa configuration en forme de mare qui présente une importante surface au miroir sans végétation. Pour la quantifier, la formule de Rohwer a été utilisée (équation 1.6 page 88), [318]).

$$E = 0,484 * (1+0,6 * u) * (e_s - e_a)$$
(1.6)

Avec:

- E : Capacité d'évaporation de l'air (mm)
- u : Vitesse du vent (m/s)
- $-e_s$: Pression de vapeur saturante (KPa)
- $-\ e_a$: Pression de vapeur actuelle de l'air (KPa)

Calcul de l'évapotranspiration potentielle (ETP) : Elle a, quant à elle, été calculée sur les ZRV de Liebsdorf et de Falkwiller car ces dernières présentent un couvert végétal important limitant ainsi l'évaporation. Pour quantifier cette dernière, la formule de Penman-Monteith [267] a été utilisée (équation 1.7 page 88 et 1.8 page 88).

$$ET_{SZ} = K * \frac{0.408 * \Delta * (R_n - G) + \gamma * \frac{C_n}{T + 273} * U_2 * (e_s - e_a)}{\Delta + \gamma * (1 + C_d * U_2)}$$
(1.7)

Avec :

 $-ET_{SZ}$: Évapotranspiration de référence $(mm.j^{-1})$

- K : Coefficient propre au type de plante étudiée
- $-R_n$: Densité de chaleur reçue au niveau des plantes $(MJ.m^{-2}.j^{-1})$
- G : Densité de chaleur reçue au niveau du sol $(MJ.m^{-2}.j^{-1})$
- T : Température de l'air (°C)
- $-u_2$: Vitesse du vent $(m.s^{-1})$
- \varDelta : Pente de la courbe de pression de vapeur à température moyenne de l'air $(KPa^\circ C^{-1})$
- $-\gamma$: Constante psychrométrique (KPa.°C⁻¹)

Et :

$$\Delta = \frac{2503.e^{\frac{17,21.7}{T+273.3}}}{(T+273,3)^2} \tag{1.8}$$

Du faite de la richesse en variétés d'espèces végétales présentes dans les ZRV, le coefficient K choisi fut de 1. Il traduit alors l'ETP potentielle d'un gazon conformément à la méthodologie utilisée par Penman-Monteith. Bien que non représentatif du milieu d'étude, il permet néanmoins une première estimation de cette grandeur et de ses variations lors des différents bilans 24 h.

Proposition d'amélioration : D'une année sur l'autre, le développement de la végétation dans les ZRV s'est montré très dynamique tant dans la variété d'espèces présentes que sur leur représentativité. Le calcul de l'ETP n'en est que plus complexe. Une quantification de la biomasse végétale au minimum une fois par an en période estivale permettrait alors de se rapprocher au mieux de la réalité des sites.

1.8.2 Données physico-chimiques

Les bilans 24 h appliqués dans notre étude, permettent de connaître les concentrations moyennes en polluants usuels et micro-polluants des eaux écoulées en 24 h. Cependant, ils ne permettent pas d'observer leur dynamique pendant la campagne de mesure.

Le parti fût pris de mesurer la dynamique des paramètres physico-chimiques en entrée et en sortie de ZRV. Ces derniers furent enregistrés via des sondes YSI (Xylem Analytics, Hertfordshire, Royaume-Uni; fiche technique disponible en annexe C page 297) qui sont multiparamètres et fonctionnent sur piles (figure 1.22). Toutes les 5 min les paramètres suivant furent mesurés :

- le pH;
- la température (°C);
- la concentration en oxygène dissous (% de la saturation et mg/L);
- la conductivité (mS/cm);
- le potentiel rédox (mV).



Figure 1.22 – Sonde YSI positionnée en entrée de ZRV à Lutter - Respectivement : Ysi.com et M. NUEL (03/2016).

Deux de ces sondes furent utilisées lors de chaque bilan 24 h dont l'une au point de prélèvement entre les FPRvv et la ZRV et l'autre entre la ZRV et le cours d'eau (figure 1.18 page 85). Pour pallier à la dérive des capteurs, mais aussi prévenir toutes pannes, les sondes YSI ont été étalonnées toutes les deux campagnes de prélèvement. Aucune dérive importante des capteurs n'a été constatée.

1.9 Evaluation des performances d'épuration

1.9.1 Polluants usuels des EU recherchés

Les polluants usuels des EU ont aussi été quantifiés. Il s'agissait de qualifier les EU domestiques ou encore d'évaluer les performances d'épuration réglementaires d'une STEU. Ces macro-polluants sont détaillés dans le chapitre 3 page 56. Les analyses de ces polluants ont entièrement été sous-traitée au Laboratoire d'Etude des Eaux (LEE) de l'ENGEES.

1.9.2 Protocoles analytiques

Le tableau 1.11 page 90 reprend les méthodes analytiques employées par le LEE pour déterminer les concentrations des différents paramètres recherchés. Le NGL est quant à lui déterminé en sommant

Paramètre	Méthode	Incertitude	Limite de quantification $(mg.L^{-1})$
DOB5	Piézomètrique	30~%	1
DCO	Micro-méthodes	10 %	2
MES	NF EN 872	20~%	0,005
$\rm NH_4^+$	Micro-méthodes	10~%	0,04
NK	NF EN 25663	10~%	0,3
NO_2^-	Micro-méthodes	10 %	0,003
NO ₃	Micro-méthodes	10~%	0,3
Pt	Micro-méthodes	10~%	0,05

Tableau 1.11 – Méthodes analytiques utilisées par le LEE.

les formes azotées. Lors de l'exploitation des résultats les concentrations en dessous des Limites de Quantification (LQ) sont considérées comme égales à la LQ du paramètre en question.

1.9.3 Traitement de données

Rendements d'épuration : Ils ont permis de calculer les performances d'épuration des STEU puis des ZRV par rapport à la qualité de l'effluent entrant dans l'ouvrage. Ils sont calculés à partir des concentrations (équation 1.9 page 90) puis des flux entrant et sortant de l'ouvrage étudié (équation 1.10 page 90).

$$R_C = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \tag{1.9}$$

 et

$$R_V = \frac{C_{in}.V_{in} - C_{out}.V_{out}}{C_{in}.V_{in}} \tag{1.10}$$

Avec :

- $-R_C$: Rendement d'épuration calculé à partir des concentrations (en %);
- $-R_V$: Rendement d'épuration calculé à partir des flux (en %);
- $-C_{in}$: Concentration en entrée d'ouvrage (en mg/L);
- $-V_{in}$: Volume d'eau écoulé en entrée d'ouvrage (en m³/jour);
- $-C_{out}$: Concentration en sortie d'ouvrage (en mg/L);
- $-V_{out}$: Volume d'eau écoulé en sortie d'ouvrage (en m³/jour).

Cette approche a été optimisée pour prendre en compte les faibles abattements de ces polluants par les ZRV (figure 1.23 page 91). Le calcul de R_V fut alors conditionné à la validation de la différence significative entre les concentrations en entrée et en sortie. Ce calcul prend en compte les incertitudes d'analyses des concentrations des macro-polluants (tableau 1.11 page 90).

Les concentrations en entrée et en sortie ont été considérées significativement différentes si, quand on leur applique le pourcentage d'incertitude lié à l'analyse, aucune des deux plages ne se chevauchent comme illustré dans le cas n°2 de la figure 1.23. R_C peut alors être calculé avec les équations précédemment décrites. Dans le cas où les plages d'incertitudes se chevauchent (cas n°1 de la figure 1.23), alors il est possible que les concentrations soient égales et R_C est considéré comme nul.

Parts d'abattement complémentaires : Le calcul du rendement d'épuration comme détaillé précédemment ne permet pas de connaître la part complémentaire de traitement apporté par les ZRV aux FPRvv amonts. Le calcul des parts d'abattement complémentaires des ZRV a permis d'estimer leur participation à l'épuration globale du site. Ces parts d'abattement ont été calculées en fonction du flux de pollution contenu dans les eaux brutes en entrée de STEU via les équations 1.11 page 91



Figure 1.23 – Règles de calcul des rendements d'épuration en fonction des incertitudes d'analyses.

pour la STEU et 1.12 page 91 pour la ZRV.

$$A_{STEU} = \frac{C_{inSTEU}.V_{inSTEU} - C_{outSTEU}.V_{outSTEU}}{C_{inSTEU}.V_{inSTEU}}$$
(1.11)

$$A_{ZRV} = \frac{C_{inZRV} \cdot V_{inZRV} - C_{outZRV} \cdot V_{outZRV}}{C_{inSTEU} \cdot V_{inSTEU}}$$
(1.12)

La part de pollution non épurée par la STEU et la ZRV rejoint le milieu naturel superficiel. Connaissant les parts d'abattement de la STEU et de la ZRV, celles non épurées peuvent être estimées par l'équation 1.13 :

$$A_{Rejet} = \frac{C_{outZRV}.V_{outZRV}}{C_{inSTEU}.V_{inSTEU}}$$
(1.13)

1.9.4 Caractérisation qualitative et quantitative des EU

La qualité des EU brutes varie principalement en fonction des entrées d'eaux extérieures dans le système de collecte dûes notamment aux précipitations (eaux de pluie et fonte des neiges principalement) et aux réseaux de collecte qui sont en partie unitaires et non complètement étanches (infiltrations). Il a aussi été observé sur les sites d'étude, des entrées d'eaux de rivière, suite au noyage des déversoirs d'orage lors de la montée des eaux.

Ces eaux parasites vont directement impacter le fonctionnement de la STEU, tant en termes d'augmentation des volumes d'eau, que de la diminution des concentrations de polluants (dilution). Les notions de Taux de Charge Organique (TCO), Taux de Charge Hydraulique (TCH) et Taux de Dilution (TD) ont permis de relativiser les performances d'épuration à la quantité d'eaux parasites dans les EU.

Taux de charge organique :

$$TCO(\%) = \frac{CO_{inSTEU}}{CO_{nominal}}$$
(1.14)

Avec :

- $-CO_{inSTEU}$: Charge organique reçue (en kg DCO/j);
- $-CO_{nominal}$: Capacité de traitement organique de référence (en kg/j).

Taux de charge hydraulique :

$$TCH(\%) = \frac{V_{inSTEU}}{V_{nominal}} \tag{1.15}$$

Avec :

- $-V_{inSTEU}$: Volume d'eau entrée STEU reçu (en m³);
- $-V_{nominal}$: Volume d'eau entrée STEU de référence (en m³).

Taux de dilution : Le TD fut déterminé à partir des Eaux Claires Parasites (ECP). Lors du bilan 24 h le débit horaire minimum (V_{min}) entre 4 h et 7 h du matin est considéré comme représentatif du volume horaire d'ECP en entrée de STEU. En fonction du volume journalier (V_i) écoulé, TD est a été déterminé par les équations 1.16 et 1.17 respectivement page 92.

$$V_{ECP} = 24.V_{min} \tag{1.16}$$

Et:

$$TD(\%) = \frac{V_{ECP}}{V_j - V_{ECP}} \tag{1.17}$$

Avec :

- $-V_{min}$: Volume minimum relevé lors du bilan 24 h (en m³.h⁻¹);
- V_j : Volumes écoulés lors du bilan 24 h (en m³); V_{ECP} : Volume journalier d'ECP (en m³);
- TD : Taux de dilution (en %).

Extraction des médicaments des différentes matrices étu-1.10diées

La méthodologie présentée ci-après est le résultat d'une volonté d'optimisation de l'extraction via une série d'expérimentations combinant différents jeux de solvants et de cartouches Solids Phase Extraction (SPE). Ces travaux préliminaires sont présentés plus en détail dans la partie résultat IV, chapitre 2 à partir de la page 149. Les méthodologies d'extraction retenues sont présentées ci-après et celles concernant le lavage de la verrerie ont été mises en annexe G page 313.

1.10.1Conditionnement des échantillons

Le conditionnement des échantillons s'appuyait sur celui présenté par Gros [141] et utilisé, notamment, dans les travaux de Petrovic [291]. Ces derniers nous ont servi de base pour la création de nos propres méthodes analytiques (chapitre 2 à partir de la page 97). Des adaptions ont été apportées pour rendre compatible cette méthode avec les équipements présents dans les laboratoires.

Matrice liquide : Le volume nécessaire pour l'extraction des substances médicamenteuses était de 100 mL pour le prélèvement en entrée de FPRvv puis de 200 mL pour celui en sortie de FPRvv et de ZRV. Une première filtration à 1,22 μm a été réalisée puis une seconde à 0,45 μ m. Après filtration, le filtrat a été acidifié à 0.5~% avec de l'acide acétique (volume/volume). La figure 1.24 page 93 illustre les étapes de conditionnement des échantillons d'eau.



Figure 1.24 – Schéma séquentiel du protocole de conditionnement des échantillons d'eau.

Matrices solides : boues et plantes

Boues : Les échantillons de boue ont été soigneusement égouttés via une gaze pour évacuer l'eau libre. 100 g ont ensuite été mis en contact avec 1 L d'acétonitrile puis acidifiée à 0,5 % avec de l'acide acétique (volume/volume). Le tout a été mis sous agitation pendant 24 h à 4 °C pour macération. Une fois la macération finie, le mélange a été filtré à 1,22 μm et le filtrat conservé. Se rapporter à la figure 1.25 page 94 pour plus d'informations.

Plantes : Chaque échantillon de plante a été conditionné pour avoir une masse de produit sec finale de 20 g. Pour ce faire, environ 150 g de produits frais ont été ramenés en laboratoire pour y être découpés, broyés à l'azote liquide via un broyeur TissueLyserII (QIAGEN, Courtaboeuf, FRANCE) puis lyophilisés. L'objectif de ce pré-traitement fut, d'une part, d'extraire toute l'eau contenue dans le matériel végétal pour, d'une part, s'assurer d'une masse exacte d'échantillon et d'autre part de maximiser le contact entre le solvant organique et la poudre végétale lors de la macération.

Les 20 g de poudre ainsi obtenus ont été repris dans 1 L d'acétonitrile et acidifiés à 0,5 % avec de l'acide acétique (volume/volume). Le tout fut placé sous agitation à 4 °C pendant 24 h pour macération. Une fois ce délai passé, le macéra a subi une filtration à 1,22 μ m. Le filtrat fut conservé. La figure 1.26 page 94 reprend le détail des étapes précédemment décrites.



Figure 1.25 – Schéma séquentiel du protocole de conditionnement des échantillons de boue.



Figure 1.26 – Schéma séquentiel du protocole de conditionnement des échantillons de plantes.

1.10.2 Extraction des micro-polluants

L'extraction des résidus médicamenteux dans les différents échantillons a été entièrement basée sur la capacité de rétention des cartouches Solid Phase Extraction (SPE). Sur le marché, plusieurs chimies de ces cartouches SPE sont disponibles en fonction de la nature des molécules que l'on souhaite extraire d'un mélange.

Dans le cas de notre étude, les cartouches suivantes ont été retenues :

- C18 et HLB, dites de phases inverses (Imchem-Waters, Versailles, France) et garnies de 1 g de matériel adsorbant. La cartouche C18 a la capacité de retenir les molécules organiques hydrophiles ou polaires d'une matrice aqueuse. La cartouche HLB retient, quant à elle, les composés polaires aromatiques et insaturés contenus dans une solution aqueuse. Leur utilisation en série a permis d'extraire des échantillons un large panel de molécules aux propriétés intrinsèques très différentes.

– en silice, dite de phase normale (Imchem-Waters, Versailles, France) et garnis de 1 g de matériel adsorbant. Cette dernière a pour particularité d'extraire les molécules polaires de solvants organiques apolaires.

Le choix de ces cartouches est détaillé et argumenté dans la partie Résultats, chapitre 2 à partir de la page ??.

Matrice liquide : Avant leur utilisation, les cartouches SPE C18 et SPE HLB ont été au préalable activées avec 5 mL de méthanol (MeOH) par cartouche. Les chaînes carbonées contenues dans la garniture des cartouches sont alors « Activées » (autrement dit, elles sont en capacité d'interagir avec l'échantillon et d'adsorber des molécules). Par la suite, elles ont été mises en équilibre (même pH et solvant que celui de l'échantillon) via une seconde filtration avec 10 mL d'eau pure acidifiée à 0,5 % avec de l'acide acétique (volume/volume).

Une fois les cartouches activées, ces dernières ont été montées en série sur un système inspiré du système manifold et adapté à nos besoins (figure 1.27 page 95). Ce dernier a été composé d'une boite hermétique où une pompe à air faisait le vide qui, grâce à un système de tuyau, aspirait les filtrats en les faisant passer par les cartouches SPE. Les débits furent ajustés au goutte à goutte.



Figure 1.27 – Schéma de principe de l'extraction des micro-polluants à quatre voies vue de côté - M. NUEL.

Dés que la totalité du volume des échantillons eu passé à travers le système, les cartouches SPE ont été éluées avec 10 mL de méthanol pour désasdsorber les micro-polluants. Les éluâts furent récupérés dans des flacons en verre de 10 mL, identifiés et conservés à -20 °C. Une dernière étape fut de ramener ces tubes à sec par sublimation sous vide (Thermo Scientitic, Villebon sur Yvette, France). Ensuite ils furent conservés au congélateur à -80 °C jusqu'au jour de l'analyse. Les étapes décrites précédemment sont reprises dans la figure 1.24 page 93.

Matrices solides : Les filtrats issus des échantillons solides ont été filtrés via une cartouche SPE de silice. La cartouche a du être au préalable activée via une filtration de 5 mL de méthanol puis rincée et mise à l'équilibre avec 10 mL de $H_2O/MeOH$ (5 : 95 ; volume/volume) acidifiée à 0,5 % avec de l'acide acétique (volume/volume). Après avoir été activée, elle a été placée sur la boite sous vide (figure 1.27 page figure 95). Les débits ont été ajustés au goutte à goutte.

Dés la totalité du macéra filtré, les cartouches ont été éluées successivement via 2 injections de 5 mL $H_2O/MeOH$ (80 : 20; volume/volume). Les éluâts de 10 mL ont été récupérés dans des flacons en verre, identifiés et conservés à -20 °C. Avant d'être stockés à -80 °C, les tubes ont été ramenés à sec via un évaporateur sous vide. Les figures 1.25 page 94 et 1.26 page 94 reprennent respectivement les étapes précédemment décrites pour les échantillons de boue et de sol.

1.11 Analyses des échantillons

Pour rappel, les élutions des cartouches SPE, contenant les molécules extraites des échantillons, ont été précédemment ramenées à sec dans des tubes à hémolyse jusqu'à obtention d'une poudre. L'avantage de ramener à sec les échantillons a été double : uniformiser les volumes lors de la solubilisation, avant analyse et augmenter les capacités de conservation de l'échantillon. Par la suite ces tubes ont été conservés à -80 °C.

Le jour des analyses, 400 μ L de $H_2O/MeOH$ (90 : 10; volume/volume) ont été injectés dans ces tubes pour solubiliser les poudres. Par la suite, ils ont été placés en chambre froide et mis sous agitation pendant 12 h. Malgré cette étape, seulement une partie de la poudre était solubilisée. Les échantillons ont été ensuite soniqués 10 min à basse température (mélange d'eau et de glace pilée) puis centrifugés. 300 μ L de la partie supérieure ont été prélevés pour être mis dans un tube adapté pour le sample manager de l'UPLC-MSMS.

Les méthodologies de détection et de quantification des micro-polluants via l'UPLC-MSMS sont décrites dans le chapitre suivant (chapitre 2 page 97).

Chapitre 2

Identification et quantification des chaines métabolomiques des résidus médicamenteux Ce chapitre est entièrement consacré aux méthodologies mises en œuvre dans le but de quantifier les substances médicamenteuses à partir de diverses matrices d'échantillonnage.

Dans un premier temps nous aborderons les critères de choix ainsi que la composition du panel de substances médicamenteuses recherchées dans ce projet. Puis nous verrons point par point la création des méthodes de détection et de quantification des substances médicamenteuses par l'Ultra Performance Chromatographic Liquid (UPLC) associée à un spectromètre de masse triple Quadrupôle (MSMS).

2.1 Critère de choix des substances médicamenteuses

Le choix des substances médicamenteuses s'est fait en combinant plusieurs sources bibliographiques dans des contextes d'étude précis. Une fois les doublons provenant du regroupement des listes supprimés, 81 substances médicamenteuses ont alors été retenues et sont listées en annexe ?? page ??. Les études considérés sont détaillées ci-après.

2.1.1 Études internationales

Présence dans l'eau potable : Le rapport WHO de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) fait état de la présence de résidus pharmaceutiques dans les ressources en eau potable [279]. Les 12 substances ont été retenues.

Revue des substances présentes dans les FPR : Un état de l'art sur le devenir des médicaments au sein de Fitlres Plantés de Roseaux (FPR) met en évidence que ces Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) ne retiennent qu'une partie des substances médicamenteuses étudiées [383]. Dans ce contexte, il est fort probable qu'à la sortie des sites d'études de ce projet, comparables à ceux abordés dans cet état de l'art [383], il y a toutes ou partie de ces molécules dans les FPR suivis dans cette étude (si toutefois, elles sont présentes dans les Eaux Usées (EU)). Les 17 molécules ont été retenues.

2.1.2 Études européennes

Substances à surveiller d'après la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) : 12 nouvelles substances, dont trois médicamenteuses, ont été ajoutées en 2013 à la liste des substances à surveiller selon la DCE [103].

Projet Stratégie MicroPoll : Il fut géré par l'Office Fédéral de l'EnVironnement (OFEV), institution Suisse dont l'objetif est le développement d'une stratégie de réduction des concentrations en micro-polluants issus des EU domestiques et à destination du milieu naturel [108]. Le projet a duré quatre années (2006-2010) et a permis de mettre en évidence le potentiel des deux procédés testés, à savoir l'ozonation et le charbon actif en poudre. Les 6 substances médicamenteuses ont été retenues.

2.1.3 Études nationales

Projet AMPERES : Le projet Analyse des Micropolluants Prioritaires et Émergents dans les Rejets et les Eaux de Surface (AMPERES) est issu du programme Agence Nationale de la Recherche, Programme Ecotechnologies et Développement Durable (ANR PRECODD 2005) [347]. L'objectif est l'étude des micropolluants dans les EU urbaines et les boues en période de temps sec. Ce projet de quatre années (2006-2009) a conduit à l'évaluation des performances d'élimination des filières d'épuration conventionnelles pour les eaux et les boues, ainsi que de certaines filières avancées pour le traitement de l'eau. Les 21 substances médicamenteuses ont été retenues.

Consommation nationale : Les molécules les plus vendues en masse à l'échelle de la France ont été relevées via l'Agence Nationale de Sécurité du Médicament et des produits de santé (ANSM) en 2013. Les 30 molécules ont ainsi été retenues.

2.1.4 Études locales

Substances présentes dans les cours d'eau locaux : Les substances médicamenteuses détectées dans les grands cours d'eau du bassin Rhin-Meuse ont été relevées : [170] dans la Meuse et [323], [334] et [363] dans le Rhin. Leur présence dans ces cours d'eau traduit, d'une part, leur consommation sur le bassin Rhin-Meuse et, d'autre part, une persistance de certaines de ces molécules dans l'environnement. Les 28 molécules ont ainsi été retenues.

2.1.5 Médicaments indisponibles

Parmi les listes précédemment décrites, 19 composés médicamenteux étaient indisponibles car soit les standards étaient non commercialisés ou soit car il y avait une obligation d'obtention d'autorisation des autorités compétentes pour l'acquisition des molécules les plus sensibles (psychotropes, drogues, etc). Des autres substances médicamenteuses ont été choisis d'après Gurke [144]. Il démontre la présence de médicaments dans des FPRvv, via des méthodologies d'extraction et d'analyse similaires à celles mises en œuvre dans cette étude.

2.1.6 Substances médicamenteuses métabolisées

Les médicaments métabolisés n'ont été recherchés dans les différentes matrices échantillonnées qu'à partir de la deuxième année de suivi, donc à partir de juillet 2016. La sélection des médicaments dont on a rechercher les métabolites fut déterminée par rapport aux données issues du suivi du site de Lutter et sur les premières campagnes. L'attention a été portée sur leur fréquence de détection dans les échantillons ainsi que sur leurs concentrations qui devaient être constantes et relativement importantes. A noter que cette démarche s'appui sur la détection des substances actives dans les eaux. Dans le cas où le résidus médicamenteux est fortement métabolisé, alors cette approche ne le prend pas en compte. Sept molécules ont été identifiées à savoir :

- Aténolol;
- Caféine;
- Ibuprofène;
- Naproxen;
- Théophylline;
- Tramadol.

Parmi ces sept molécules, la caféine et la théophylline (respectivement les molécules stimulantes présentes, notamment, dans le café et le thé) ont été retirées de cette liste car ces dernières peuvent être synthétisées par les plantes. L'aténolol est, quant à lui, très peu métabolisé pour le corps humain et est retrouvé tel quel dans les urines et excréments [296].

Le nombre de médicaments métabolisés retenu fut de quatre à savoir :

- O-Desméthyl naproxen (CAS N°52079-10-4);
- O-Desméthyl tramadol (CAS N°80456-81-1);
- Ibuprofène acyl β -D-glucuronique (CAS N°115075-59-7);
- Paracétamol β -D-glucuronique (CAS N°16110-10-4).

Le tableau 2.1 ci-après détaille la liste des médicaments retenus pour ces travaux de recherche.

Nom molécules	N° CAS	Références bibliographiques
17-beta-estradiol	50-28-2	DCE, AMPERES
Acide clofibrique	0882-9-7	[323]
Acide fénofibrique	42017-89-0	[323]
Acide Mefenamic	61-68-7	OMS
Allopurinol	315-30-0	ANSM
Alprazolam	28981-97-7	AMPERES, ANSM
Amoxicilline	26787-78-0	[383], ANSM
Ampicilline	69-53-4	[383]
Aspirine	50-78-2	[383], AMPERES, ANSM
Aténolol	29122-68-7	[170], [363], AMPERES
Atorvastatine	134523-00-5	ANSM
Bézafibrate	41859-57-0	[170], [323], [363], OMS
Bisoprolol	66722-44-9	[170], AMPERES, ANSM
(Suite p	age suivante)	

Nom molécules	N° CAS	Références bibliographiques			
(1	Suite)				
Bleomycine	11056-56-7	OMS			
Caféine	58-08-2	[170], [334], AMPERES			
Carbamazópino	208 46 4	[323], [334], [363], [383], AM-			
Carbamazepine	290-40-4	PERES, OMS			
Cefpodoxime	80210-62-4	ANSM			
Chlorhexidine	55-56-1	ANSM			
Clarythromycine	28927153	[363], [383]			
Clindamycine	18323-44-9	[363], [383]			
Clotrimazole	23593-75-1	OMS			
Codéine	76-57-3	ANSM			
Colecalciferol (vitamine D)	67-97-0	ANSM			
Cyclophosphamide	50-18-0	[170]			
Desloratadine	100643-71-8	ANSM			
Dextropropoxyphene	469-62-5	OMS			
Diazepam	439-14-5	[170], AMPERES			
	15007 70 0	[323], [363], AMPERES, ANSM,			
Diclotenac	15307-79-6	DCE			
Dompéridone	57808-66-9	ANSM			
Doxycycline	564-25-0	[383]			
Enoxacin	74011-58-8	[383]			
Ervthromycine	114-07-8	[383], OMS			
Esomeprazole	119141-88-7	ANSM			
Estriol	50-27-1	[383]			
Ethynilestradiol	57-63-6	AMPERES, DCE			
Fénofibrate	49562-28-9	[323]			
Fénoprofen	10948271				
Fluoxétine	54910-89-3	[383] AMPERES OMS			
Gemfibrozil	25812-30-0	[323] [383] AMPERES			
	20012 00 0	[323] [363] [383] AMPERES			
Ibuprofène	15687-27-1	ANSM			
Ibuprofen acyl- β -D-glucuronic	115075-59-7	Métabolite			
Indomethacin	53-86-1	[323]			
Iopromide	73334-07-3				
Ketoprofène	22071-15-4				
Lévothyroxine sodique	51-48-9	ANSM			
Lincomycine	154-21-2				
Losartan	114798-26-4				
Macrogol	25322-68-3	ANSM			
Macrogor	657-24-9	ANSM			
Méthadone	76-99-3	ANSM			
Metoprolol	37350-58-6	[170] [363] [383] AMPERES			
Naprovàne	23981-80-8	[170] AMPERES			
Norfluovetine-HCl	57226-68-3	OMS			
O Desmethylpaproven	52070 10 4	Mátabolito			
O Desmethyltramadol	80456 81 1	Métabolite			
Overseper	604 75 1				
Oxazepani	<u>89410 26 1</u>	[170]			
Dantoprozolo	02419-30-1				
Pantoprazole	102025-70-7	[202] AMDEDES ANSM OMS			
Paragetempl 2 D	100-90-2	[303], AMF ERES, ANSM, OMS			
acyi-p-D-	10110-10-4	metabolite			
	61860.09.7	ANGM			
Deptor:fulling	6402 05 6	[262] [202]			
Dhonogono	60 80 0	[170]			
(Suite page suivante)					

Nom molécules	\mathbb{N}° CAS	Références bibliographiques		
(Suite)				
Phloroglucinol	108-73-6	ANSM		
Pravastatine	81093-37-0	ANSM		
Prednisolone	50-24-8	ANSM		
Promide	73334-07-3	OMS		
Propranolol	525-66-6	[170], [383], AMPERES, OMS		
Ramipril	87333-19-5	ANSM		
Rosuvastatine	287714-81-4	ANSM		
Roxythromycine	80214-83-1	[363],		
Simvastatine	79902-63-9	ANSM		
Sotalol	3930-20-9	[170], [363], AMPERES		
Sulfadiazine	68-35-9	[383]		
Sulfaméthoxazole	723-46-6	[170], [363], [383], AMPERES, OMS		
Temazepam	846-50-4	[170]		
Théophylline	58-55-9	[170], AMPERES		
Tramadol	46941-76-8	ANSM		
Trimébutine	39133-31-8	ANSM		
Triméthoprime	738-70-5	[170], [363]		
Zolpidem	82626-48-0	ANSM		
Zopiclone	43200-80-2	ANSM		

Tableau 2.1: Liste des médicaments, et sources bibliographiques associées, recherchés dans ces travaux.

Classe	Nombre		Classe	Nombre			Nombre
thérapeutique	médicament		thérapeutique	médicament		Classe therapeutique	médicament
Analgésique	2	1	Anti-ischémique	1		Hormone stéroïde	1
Antalgique						Hormone	
	11		Antimigraineux	4		thyroïdienne	1
Antiagrégant			A shin fa a la sinua				
plaquettaire	1		Antineoplasique	1		Hormones	1
Antiarythmique	5		Antiparasitaire	1		Hypolipémiant	7
Anti-asthmatique	2	1	Antipyrétique	1		Hypo-uricémiant	1
		1	Antisécrétoire				
Antibiotique	12		gastrique 4			Immunosuppresseur	1
Anticléproceour		1	Anticopermodique			Neurolantique	
Antidepresseur	7		Antispasmoulque	2		Neuroieptique	2
Antiémétique		Antitussif				Normothymique	
	1			1			2
Antiépileptique	6		Antiulcéreux	4		Psychostimulant	1
Antifongique		Antunurátique			TTT dysfonction		
	1		Antupyretique	1		érectile	1
Antihistaminique			Cardiananalaina	1		TTT insuffisance	
	1		Cardiovasculaire			cardiaque	1
Antihypertenseur			Contraceptif			TTT insuffisance	
	10		hormonal	1		coronarienne	2
Anti-inflammatoire	9		Diurétique	1			

Tableau 2.2 – Nombre de médicaments recherchés par classe thé rapeutique selon les classements ATC et pharmacothé rapeutique

Ces substances appartiennent à plusieurs classes thérapeutiques qui sont fonction de leurs objectifs de traitement. Il est à noter qu'une substance médicamenteuse peut appartenir à plusieurs classes. Ces dernières n'ont d'intérêt que pour catégoriser les médicaments entres eux et selon leur objectif d'action sur le vivant. Elles ne prennent pas en compte les propriétés intrinsèques des composés comme leur masse, leur polarité ou encore leur charge qui peuvent pourtant expliquer leur mobilité dans les différentes matrices investiguées [362]. Dans la suite de l'étude la notion de classe thérapeutique ne sera plus utilisée car jugée non pertinente à ces travaux (Classification Anatomique, Thérapeutique et Chimique (ATC) et pharmacothérapeutique). Elles sont, néanmoins, données dans le tableau 2.2, page 101, afin de constater le panel de substances investiguées.

2.2 Méthodologie d'analyse par UPLC-MSMS

2.2.1 Principe de fonctionnement

L'UPLC est un appareil d'analyse de type chromatographie à phase liquide et sous très haute pression. Comme il est décrit sur la figure 2.1 page 102, les échantillons sont injectés en amont de la colonne dans un mélange de solvants A et B. La colonne, appelée aussi phase stationnaire, est remplie de particules de diamètre inférieur ou égal à 2 μ m. La taille réduite de ces billes permet d'augmenter la vitesse d'analyse sans pour autant perdre en efficacité.

Selon l'affinité des molécules de l'échantillon entre la colonnes et les solvants, elles sont séparées entre la phase mobile (les solvants vecteurs), la phase stationnaire (colonne phase inverse ou normale) par adsorption, absorption ou échange d'ion. Le choix des solvants vecteurs ainsi que leur dosage de l'un par rapport à l'autre doit permettre de récupérer, en fin de la séquence d'analyses, les molécules précédemment fixées sur la colonne.



Figure 2.1 – Principe de fonctionnement de l'UPLC-MSMS.

Les molécules injectées sont emportées par les solvants vecteurs et sont alors analysées par un spectromètre de masse triple quadrupôles. La construction de la méthodologie pour détecter et quantifier les médicaments dans un échantillon s'est faite à partir de [290] et a été adaptée à nos échantillons. Cette dernière met en œuvre deux solvants vecteurs pour l'élution et deux mélanges pour le rinçage de la colonne après chaque injection d'échantillon.

2.2.2 Préparation de la machine

Phase stationnaire / colonne de chromatographie : La séparation des molécules s'est faite via une colonne HSST3 (Waters Acquity) de dimension : 100 mm de longueur, 2,1 mm de diamètre, et des particules à 1,8 μ m de diamètre. La chimie de la phase stationnaire est C18 (phase inverse). Cette dernière était équipée d'une pré-colonne permettant de protéger la colonne des surpressions et de prévenir des impuretés pouvant réduire les capacités de rétention (voir figure 2.2 page 103). La pré-colonne a été changé tous les six mois à cause d'une baise progressive de la réponse de l'UPLC-MSMS à des aires de standards externes.

Les solvants vecteurs : Deux solvants vecteurs furent utilisés sur la plage d'analyse, à savoir : – Solvant voie A : formate d'ammonium à 10 mM (Fluka analytical, ≥ 99 %) et 0,1 % acide formique (Fluka analytical, for mass spectrometry, ≈ 98 %);



Figure 2.2 – De gauche à droite : exemple de colonne HSST3 et de pré-colonne - Waters.com.

− Solvant voie B : méthanol (Fluka analytical, LCMS Chromasolt®, $\geq 99, 9$ %). En fonction du temps d'analyse, un profil de gradient de mélange de ces solvants a été mis en place (voir tableau 2.3 âge 103).

Temps (min)	Débit (ml/min)	%A	%B
0	$0,\!35$	95	5
2	$0,\!35$	95	5
7	$0,\!35$	0	100
8	$0,\!35$	0	100
8,30	$0,\!35$	95	5
10	$0,\!35$	95	5



Les variations de mélanges se font linéairement. La colonne arrive à équilibre entre 8,30 et 10 minutes. A la fin du temps d'injection de 10 minutes, le mélange est revenu à l'état initial pour réaliser de nouvelles analyses.

Les solvants de rinçage : Après chaque analyse le système d'injection ainsi que la colonne ont été nettoyés via deux solutions :

- Strong : ce premier lavage a permis de décrocher toutes les molécules potentiellement adsorbées sur les différentes surfaces. Le solvant utilisé est un mélange 2-propanol/méthanol (75 : 25, volume/volume);
- Weak : ce deuxième lavage a permis de rincer le système du précédant mélange et d'être dans les mêmes conditions chimiques qu'au début de l'analyse (voir tableau 2.3 page 103). Le solvant utilisé était du méthanol à 100 %.

2.2.3 Détection des standards

Les différentes étapes pour arriver aux méthodes de détection sont décrites ci-après et résumées dans la figure 2.3 page 104.

1. Préparation des solutions standards : Les médicaments ont été acquis via le fournisseur Sigma-Aldtrich et à très haut degrés de pureté. Chaque médicament a été mis en solution dans un mélange méthanol/eau pure (10 : 90, volume/volume) pour la majorité d'entres eux. La concentration fut alors de 10 mg/mL.

Dans le cas où les médicaments n'étaient pas solubles, ils ont subi, en fonction de la réussite ou non du traitement précédant, les actions suivantes : vortexés, soniqués à froid, soniqués à 30°C, acidifiés et enfin basifiés. Dans le cas où ces moyens n'ont pas permis la solubilisation, les standards ont été dilués dans 100 % de méthanol.

2. Détection des médicaments par SCAN : Ce mode d'analyse a permis de caractériser le composé recherché via l'analyse des standards précédemment dilués à $10 \mu g/mL$. Ainsi les médicaments ont pu être caractérisés par leur Temps de Rétention (TR) (autrement dit, la durée entre leur injection et leur détection), leur rapport masse sur charge (m/z) ainsi que leur mode de ionisation prédominante (positive ou négative).

3. Optimisation du SCAN : L'analyseur vaporise et ionise les échantillons via une différence de potentiel importante appliquée au cône de vaporisation. Il est possible de changer la tension de ce cône via la méthode Single Ion Recording (SIR) . Cette dernière est par défaut de 25 kV et sa variation (de 18 kV à 40 kV) peut permettre d'augmenter la sensibilité de l'analyse d'un facteur 10^2 .

4. Fragmentation des molécules : Pour s'assurer de détecter la molécule recherchée et non un isomère, cette dernière a été fragmentée dans le spectromètre de masse via de l'hélium (gaz inerte de collision). Les liaisons les plus faibles de la molécule se sont cassées et ont formé plusieurs ions fils (ou métabolites). L'ion fils majoritaire de chaque molécule étudiée est alors retenu. Dans un deuxième temps l'énergie de collision, précédemment réglée par défaut, a été ajustée pour obtenir l'ion fils en plus grande quantité.

5. Multi Reactions Monitoring (MRM) : Une fois toutes les molécules détectées, leurs paramètres de détection sont alors connus à savoir leur :

- TR (en min);
- Rapport masse/charge (en m/z);
- Mode de ionisation positive ou négative;
- Tension de cône optimale (en V);
- Ions fils majoritaires (en m/z);
- Énergie de collision optimale.

Le MRM a permis de créer plusieurs méthodes d'analyse afin d'optimiser la sensibilité de l'analyseur. En effet, plus de molécules sont recherchées en même temps et plus la sensibilité de détection est dégradée. Les molécules sont alors regroupées en fonction de leur ionisation et de leur TR tout en regroupant au maximum une quinzaine de molécules par groupe.

5 MRM de 10 min chacun ont été créés et chacun d'entres eux regroupe une quinzaine de substances médicamenteuses. Chaque MRM fut lui même composé de plusieurs sous-groupes d'analyse où maximum 5 molécules y furent recherchées dans le même laps de temps.



Figure 2.3 – Schéma de la méthodologie employée pour détecter les médicaments à l'UPLC-MSMS.

2.2.4 Rinçage du système

Malgré l'utilisation de solvant strong et weack, pour le rinçage du système de prélèvement et d'analyse des échantillons, précédemment détaillée, des traces persistantes de molécules furent détectées grâce aux blancs de contrôle mis en place (composée d'eau pure) entre chaque changement d'échantillons. Deux nouvelles méthodes de rinçage ont été créées spécifiquement pour nettoyer au mieux les systèmes de prélèvement et d'analyse.

Rinçage 1 : Ce premier rinçage avait pour objectif de rincer les surfaces en contact avec les échantillons. La méthode d'analyse était un SCAN et elle permettait de voir toutes les molécules contenues dans le solvant vecteur après que ce dernier soit passé dans le système. Il durait 15 min. Le solvant vecteur était du méthanol pur ainsi que l'échantillon injecté. L'injection était répétée deux fois successives.

Rinçage 2 : Ce deuxième rinçage avait pour objectif de décaper les surfaces. Le solvant vecteur était du 2-propanol ainsi que l'échantillon injecté. La méthode d'analyse était là aussi un SCAN. La manipulation durait 15 min et elle était appliquée successivement deux fois.

Échantillons de contrôle et d'équilibre : Après la série d'étape de rinçage précédemment décrite, un échantillon d'eau pure fut analysé avec la méthodologie de détection des substances médicamenteuses. Ainsi, un contrôle de l'absence de substance dans les systèmes de prélèvement et d'analyse était fait systématiquement entre deux échantillons. Cette analyse avait aussi pour objectif de remettre le système aux même conditions initiales d'analyse (risque important de décalage des TR suite aux changements de solvant vecteur et risque de surpression en entrée de colonne causant un arrêt du système). L'analyse durait 5 min.

2.2.5 Estimation de la sensibilité d'analyse :

Lors de la création des méthodes analytiques, nous avons remarqué que les résultats donnés par l'UPLC-MSMS variaient alors que la masse d'échantillon injecté était inchangée. Des variations allant du simple à plus du double ont été observées entre deux analyses successives. Pour pouvoir quantifier les substances médicamenteuses, ces variations ont dû être prises en compte.

Estimation normative (ISO9001) : Dans le cadre de son système qualité ISO9001, la plateforme métabolomique a mis en place une procédure normée de routine lors de l'utilisation de l'UPLC-MSMS. Dans cette dernière, il y a notamment l'obligation de tester la sensibilité de la machine avant et après une série d'analyse.

Cette mesure de la sensibilité est faite via un standard externe dont la concentration est toujours la même. Il s'agissait du tryptophane N°73-22-3 (voir figure 2.4 page 105), un acide aminé qui est apolaire et hydrophobe (Sigma-Aldrich, Saint-Louis, États-Unis).



Figure 2.4 – Molécule du trytophane CAS N°73-22-3 (standard externe de qualité normative).

Trois analyses de ce standard sont faites en début puis en fin de prise en main de l'UPLC-MSMS en ionisation positive puis négatives. Les performances de l'UPLC-MSMS sont alors connues au début et à la fin d'une série d'analyse.

Estimation par échantillon : La méthodologie de détection des médicaments a mis en œuvre :

- -5 MRM, soit 50 min;
- 2 rinçages au méthanol, soit 30 min;
- 2 décapages à l'isopropanol, soit 30 min;
- 1 contrôle / mise à l'équilibre à l'eau pure, soit 5 min.

Le temps d'analyse total pour un échantillon fut alors de 1 h 55 min.

Pour rappel, les campagnes de prélèvement ont permis d'échantillonner par site d'étude :

- 3 eaux (entrée et sortie STEU puis sortie ZRV);
- -1 boue;
- 5 plantes.

La durée total d'analyse pour une campagne de prélèvement fut de 9 x 1 h 55 min, soit 17 h 15 min.

Au cours de cette durée, la sensibilité de mesure de l'UPLC-MSMS variait significativement, ce qui nous a imposé de quantifier cette variation entre deux échantillons. La molécule utilisée fut Ro 48-8071 fumarate (N° CAS : 161582-11-2) qui est une molécule synthétique anti-cholestérol (voir figure 2.5 page 106). La concentration de ce standard était de 11 μ g/mL et une analyse fut faite au début et à la fin de chaque échantillon.



Figure 2.5 – Molécule du Ro 48-8071 fumarate (N° CAS : 161582-11-2).

L'utilisation du standard RO a mis en évidence les variations de la sensibilité de l'UPLC-MSMS alors que la concentration testée et les volumes injectés étaient constants au cours du temps. Ces variations étaient très importantes (voir figure 2.6 page 106).



Figure 2.6 – Variation de l'aire de RO pour une concentration constante de 11 μ g/mL au cours d'une série d'analyse.

Une mesure de la sensibilité, via l'utilisation de RO, a été faite avant et après les cinq MRM composant l'analyse d'un échantillon. Le temps d'analyse complet fut alors porté à 2 h et 15 min par échantillon, soit un temps d'analyse de 17 h 35 min pour l'étude d'un site.

2.2.6 Quantification des molécules détectées

Réalisation des gammes étalons : Tous les médicaments ont été mis dans un tube unique à une concentration de 1 mg/mL. Des dilutions en cascade ont été réalisées, jusqu'au ng/mL. Ces mélanges de médicaments ont été injectés par ordre croissant de concentration pour limiter les contaminations. Les analyses ont été faites en triplicatas successifs et les écart-types de ces trois valeurs ont permis de connaître la précision de l'analyse par médicament (voir l'exemple du bisoprolol dans le tableau 2.4 page 106).

Molécules	Concentration (ng/mL)	Moyennes des trois aires	Écart-type assoscié
	1	277	10
	10	4004	30
Bisoprolol	100	72 224	$3\ 163$
	1 000	$993 \ 628$	48 120
	10 000	$6\ 603\ 159$	$242\ 136$

Tableau 2.4 – Exemple de la gamme étalon du bisoprolol.
L'UPLC-MSMS donnant un résultat sous forme d'une aire (intégration de la courbe de détection), le coefficient de la droite de régression linéaire, de la forme ax + b (avec b=0), a été déterminé pour chacune des substances comme dans illustré dans la figure 2.7 page 107.



Figure 2.7 – Exemple de la gamme étalon du bisoprolol exprimée avec des axes bi-logarithmiques.

Caractérisation des gammes étalons : Une majorité des coefficients de régression linaire (\mathbb{R}^2) sont supérieures à 0,984. Cependant, quatre sont compris entre [0,97; 0,984] et deux entres [0,96; 0,97]. Les imprécisions de quantification sont, quant à elles, comprises entre 2,51 % (Quetiapine) et 40,93 % (diclofenac).

Les LQ ont été déterminées lorsque l'aire donnée par l'UPLC-MSMS fut inférieure à 100 unités. En dessous de ce seuil, la valeur a été jugée non représentative. La quantification des substances médicamenteuses est fonction de la quantité de matière analysée mais aussi de la nature même de la molécule. Ainsi les LQ ont varié selon les molécules, à savoir de 5.10^{-4} ng (clindamycine) à 3,8 ng (tramadol).

Expression relative de l'aire des médicaments détectée à celle de RO : La sensibilité d'analyse a été prise en compte en relativisant l'aire des coefficients directeurs des gammes étalons par celle de RO au moment de l'analyse. De la même manière, les aires des substances médicamenteuses, lors des analyses des échantillons, furent elles aussi exprimées par rapport à la moyenne de deux valeurs de RO (avant et après les cinq MRM réalisés par échantillon). Ainsi la quantification des substances recherchées ne fut pas tributaire de l'état de la machine.

Détermination des concentrations : Les données de l'UPLC-MSMS ont permis, grâce aux gammes étalons, de connaître les masses de substances médicamenteuses contenues dans le volume analysé. La figure 2.8 page 108 met en lumière la méthodologie mise en œuvre qui a permis de déterminer les quantités des molécules recherchées et contenues dans les différents échantillons à partir des résultats de l'UPLC-MSMS.



Figure 2.8 – Méthodologie employée pour l'extrapolation des quantités de substances médicamenteuses contenues dans les échantillons à partir des données UPLC-MSM.

2.3 Traitement des données

2.3.1 Rendement d'abattement

L'évaluation des capacités d'épuration des STEU et des ZRV pour les micro-polluants a été obtenue avec la même méthodologie que celle mise en place pour les polluants usuels (voir partie 1.9.3 page 90). Cependant, la quantité de substances médicamenteuses recherchées complique l'interprétation des résultats et nous a forcé à les appréhender dans leur globalité.

2.3.2 Organisation des résultats

Le nombre de substances recherchées était de plus de 80 sur une période de deux années. La quantité de résultat qu'il en résulte nous a demandé une optimisation dans l'interprétation des résultats. En s'inspirant de Choubert [66], une approche par classe de performance d'épuration avec un code couleur pour faciliter la lecture a été réalisée (voir figure 2.9 page 108).

Performance	Code
épuratoire (%)	couleur
< 0	
0 - 30	
30 - 70	
70 -90	
90-100	

Figure 2.9 – Classes de performances d'épuration et codes couleurs associés.

En fonction des interprétations de ces premiers résultats, des outils statiques nous ont permis de regrouper les molécules en fonction de leur devenir dans les ouvrages et les échantillons. Ce traitement statistique a été fait sous le logiciel R [302] avec le package FactoMiner [211] et est détaillé dans la partie résultat.

Chapitre 3

Méthodes d'analyses de la dynamique saisonnière des modèles d'écoulement au sein des ZRV Ce dernier chapitre aborde la problématique du fonctionnement des modèles d'écoulement des Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) en fonction des saisons et des années. En effet, les processus biotiques et abiotiques de dégradation et/ou de stockage des polluants, qui ont lieu dans les ZRV, sont, en partie, fonction des temps de séjour des eaux dans ces ouvrages. Cependant, ces derniers sont conditionnés, entres autres, par la géométrie initiale de l'ouvrage et par l'évolution des régimes d'écoulement dans ces systèmes au cours des saisons et des années. La caractérisation des modèles d'écoulement sur le long terme apparait être une nécessité pour évaluer les variations des modèles d'écoulement qui impacte les capacités d'abattement de la pollution.

Ceci sera fait à travers la réalisation des bilans des flux volumétriques qui y transitent, la détermination des modèles d'écoulement et l'appréciation de l'impact saisonnier.

3.1 Identifier les flux entrants et sortants

La figure 3.1 page 110 met en évidence les flux hydrauliques entrants et sortants d'une ZRV schématique (les flux entrants sont renseignés en vert et les sortants en bleu). Selon la configuration et le lieu d'implantation de la ZRV, ces flux n'auront pas la même importance. Néanmoins, les méthodes de quantification ont été les mêmes pour tous les sites étudiés à savoir : Falkwiller, Liebsdorf et Lutter. De l'analyse de la figure 3.1 page 110, il en ressort l'équation 3.1 :



Figure 3.1 – Flux entrant et sortant d'une ZRV - M. NUEL.

$$\sum Flux_{entrants} = \sum Flux_{sortants} - \Delta_v \tag{3.1}$$

Avec :

– Δ_v : Variation du volume d'eau dans la ZRV

3.1.1 Flux entrants

Les flux entrants ont été estimés par différentes approches en partie présentées ultérieurement (voir chapitre 1 de la partie Matériel et Méthode, à partir de la page 69).

Eaux en provenance de la Station de Traitement des Eaux usées (STEU) : Les volumes d'eaux entrants dans les ZRV ont été quantifiés via les canaux venturis et les sondes US (voir figure 3.2 page 111). Les équations régissant les canaux de Lutter et de Falkwiller ont été présentées dans la Partie 2 à partir de la page 69.

Pour le comptage des eaux en entrée et en sortie de la ZRV de Liebsdorf, la relation hauteur / débit est décrite par l'équation 3.2 page 110.

$$Q = -0,19.h + 672,7.h^2 - 734.h^3 + 11400.h^4$$
(3.2)

110

Avec :

- $\mathbf{Q} : \mathbf{D}$ ébit calculé (en m³/h);
- h : Hauteur d'eau mesurée (en m).



Figure 3.2 – Comptage du débit en entrée de la ZRV, via le canal venturis et une sonde US, lors de la campagne de traçage de décembre 2015 à Liebsdorf - M.NUEL (12/2015).

Pluie directe : La pluie directe correspond aux précipitations tombant directement dans les ouvrages. Cette quantité est jugée comme négligeable par rapport aux quantités d'eau qui entrent et sortent par les canaux venturis. Aussi, il n'y a pas eu de précipitations lors des campagnes de traçages.

Ruissellement aux abords des ouvrages : Le ruissellement de surface a lieu lors d'épisodes pluvieux importants où les capacités d'infiltration du sol sont fortement réduites où saturées. Potentiellement présent sur les sites d'études, ce flux est difficilement quantifiable et comme vu précédemment, il n'y a pas eu de précipitation lors des campagnes de traçages. Ce paramètre n'a donc pas été considéré dans cette étude.

Exfiltration dans la ZRV : Elle a lieu quand des circulations souterraines d'eau ressortent dans la ZRV. Le fond de la ZRV de Lutter est constitué d'une épaisseur d'argile limitant ainsi les infiltrations ainsi que les exfiltrations. Lors des bilans 24 h, la ZRV de Falkwiller a toujours mis en évidence une réduction du flux et donc, s'il y a un apport d'eau par une exfiltration, ces derniers sont négligeables. La ZRV de Liebsdorf a montré, quant à elle, la présence d'exfiltration au regard des débits en sortie plus importants qu'en entrée. Ces exfiltrations compensent donc la somme des quantités évaporées, évapotranspirées et infiltrées. Elles sont quantifiables via l'équation 3.1 page 110.

3.1.2 Flux sortants

Rejet milieu superficiel : Ces rejets correspondent aux volumes écoulés via les canaux venturis (Liebsdorf et Lutter) ou via le seuil triangulaire (Falkwiller), présent en sortie de ZRV. Pour plus d'informations sur le comptage des volumes, voir Partie 2 à partir de la page 69 pour les sites de Falkwiller et de Lutter et à partir de la page 110 pour le site Liebsdorf.

Évaporation : Seul le site de Lutter est concerné par ce paramètre du fait de son importante surface au miroir. Ces volumes ont été estimés via la formule de Rowher (présentée dans la partie 2 chapitre 1 page 88).

ETP : Ce paramètre a été estimé à partir de la formule de Penman-Monteith (présentée dans la Partie 2, Chapitre 1 page 88).

Infiltration : Les volumes infiltrés ont été déterminés à partir de l'équation 3.1 page 110, avec l'hypothèse que $\Delta = 0$ et en connaissant les flux précédemment décrits.

3.2 Caractériser les modèles d'écoulement

La maitrise des modèles d'écoulement des ZRV peut permettre une optimisation du temps de séjour des eaux ainsi que de leur mélange. L'objectif est de tendre vers le meilleur abattement de la pollution possible, tout en prenant en compte :

- les variations des débits entrants dans la ZRV;
- l'influence du climat;
- l'impacte du vieillissement qui, année après année, peut influencer les comportements hydrauliques dans ces ouvrages.

En ce basant sur les travaux qui sont faits depuis une trentaine d'années sur les STEU du type lagunage, il est possible de transposer ces méthodes au cas particulier des ZRV.

3.2.1 Distribution des temps de séjour (DTS)

Une méthodologie d'étude fondée sur les concepts du génie de la réaction chimique permet d'obtenir des informations importantes sur le fonctionnement des ZRV. En assimilant ces ouvrages à des réacteurs, il est possible d'y d'écrire et d'y modéliser les écoulements [224].

L'injection sous forme d'un traceur conservatif (comme la rhodamine, le chlorure de lithium, etc.) à l'entrée de l'ouvrage permet, via la mesure en sortie de la réponse à cette impulsion, d'obtenir la DTS.

Les conditions d'écoulement dans la ZRV sont alors décrites par la DTS. La figure 3.3 page 112 montre, par exemple, des DTS théoriques obtenues dans une zone humide artificielle pouvant être représentée par une cascade de réacteurs parfaitement agités.



Figure 3.3 – DTS obtenues pour une injection sous forme d'impulsion d'un traceur conservatif. - [357] (a) impulsion du traceur en entrée (b) réponse en sortie selon le modèle des réacteurs en cascade pour différents nombre de réacteurs (N) d'après Levenspiel [224].

3.2.2 Principe de fonctionnement

Une campagne de traçage consiste à injecter sous forme d'une impulsion une masse connue de traceur en entrée d'ouvrage et de quantifier sa concentration en sortie de ZRV en fonction de temps. La courbe traduisant la réponse de la ZRV à cette injection permet d'obtenir la DTS .

Dans un second temps, l'analyse de la DTS permet de quantifier un panel de paramètres décrivant et caractérisant les régimes d'écoulement dans les ouvrages, à savoir :

- le temps de séjour moyen (en h);
- le temps de première apparition du traceur (en h);
- le temps de séjour où 50 % du traceur est sorti (en h);
- la fraction de traceur récupérée au Temps de séjour moyen (%);
- les volumes morts (en m³);
- les volumes accessibles aux fluides (en m³);
- la variance normalisée;
- le nombre de Péclet;
- le nombre de Réacteurs Parfaitement Agités(RPA);
- le pic de concentration (en $\mu g/L$);
- le temps du pic de concentration (en h);
- l'Atténuation Spécifique du Pic (SPA; en mg.mg⁻¹);
- la rétention du traceur par volume (STR ; en $\%.m^{-3})\,$;
- la rétention du traceur par surface (ATR; en $\%.m^{-2}$).

Ces paramètres sont détaillés ultérieurement dans le mémoire (voir partie 3.5 page 117).

3.3 Protocole expérimental

3.3.1 Choix du traceur

Plusieurs traceurs sont disponibles sur le marché mais ces derniers ont tous des propriétés différentes notamment vis-à-vis de leurs comportements dans une zone humide. Leur capacité à être conservatif dans le milieu et non-impactant pour le milieu naturel en aval des ZRV sont des éléments clefs et ont été étudiés.

Sabatini [321, 322], Trudgill [379] et Lin [232] ont mis en évidence l'importance de considérer le coefficient de partage avec le carbone organique (K_{OC}) et celui de la partition des octanol-water (K_{OW}) . Ces deux coefficient sont propres à chaque molécule et si K_{OC} est supérieure à K_{OW} , alors la molécule a une forte capacité à réagir avec la matière organique et donc à s'adsorber. Dans ce projet, les mesures de DTS ont été faites via l'utilisation de la sulforodhamine B (SRB) et de l'uranine (UR). Ces traceurs ont les caractéristiques suivantes :

UR : Cette molécule, aussi nommée fluorescéine, est de composition $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ et est une molécule photosensible. Elle peut permettre de quantifier l'impact de la photo-dégradation dans le milieu étudié grâce à la différence entre la masse injectée et la masse calculée en sortie. Sa capacité à réagir avec la matière organique est limitée [342] et [378]. Aussi, Behrens [31] a mis en évidence la non-toxicité de cette molécule pour l'environnement et pour la santé humaine.

SRB: La SRB, de compositon $C_{12}H_{29}NaO_7S_2$, n'est pas photosensible. Cependant, K_{OW} et K_{OC} met en évidence une capacité à s'adsorber sur la matière organique retardant ainsi la détection du traceur en sortie d'ouvrage [342] et [378]. De plus, Behrens [31] a mis en évidence une non-toxicité pour la santé humaine mais un risque pour l'environnement à des concentrations de l'ordre du mg/L.

L'utilisation du chlorure de sodium a aussi été étudiée à des fins de traceur [216]. Cependant, les quantités nécessaires pour couvrir le bruit de font, représenté par la conductivité des eaux, nous auraient conduit à mettre en œuvre des quantités importantes. Ces dernières, estimées à plus d'un kilogramme, auraient certainement conduit à :

- une modification des régimes d'écoulement dans la ZRV : les eaux salées, plus denses, ne seraient pas mélangées aux eaux douces par manque d'agitation dans l'ouvrage et elle auraient présentées le risque de se stocker dans le fond de l'ouvrage;
- un risque de toxicité pour la faune et la flore de la ZRV ainsi que celles s'étant développées dans le milieux récepteur des eaux.

3.3.2 Acquisition des DTS

Les manipulations sont faites en deux temps [216] :

- un premier temps de préparation où la calibration du fluorimètre a été faite, ainsi que la préparation des sondes et capteurs pour l'acquisition des données de débit et des paramètres physicochimiques de l'eau;
- un second temps de mesure en continue de la fluorescence, des débits et des paramètres physicochimiques de l'eau en sortie de ZRV.

Préparation à l'acquisition :

Calibration des fluorimètres : Cette étape a été systématiquement faite le jour des manipulations et avec l'eau en sortie de ZRV pour les deux traceurs. Elle a pour objectif de relier la fluorescence de l'eau (avec ou sans traceurs) aux concentrations. Une solution M1 est préparée à 1 g/L puis diluée à 10 % pour donner une solution M2. La fluorescence de M2 n'étant pas la même pour SRB et UR, les gammes étalons ont des taux de dilution propres à chaque traceurs étudiés comme décrit dans les tableaux 3.1 et 3.2 page 114.

Volume eau prélevée sur site (mL)	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Volume solution M2 (mL)	0	25	50	75	100	150	200

Tableau 3.1 – Dilution à préparer pour la SRB - Extrait du protocole interne au laboratoire "Etalonnage du fluorimètre - 30/07/2013".

Volume eau prélevée sur site (mL)	1000	1000	1000	1000	1000
Volume solution M2 (mL)	0	5	10	15	20

Tableau 3.2 – Dilution à préparer pour l'UR - Extrait "Etalonnage du fluorimètre" 30/07/2013.

Suite à ces mesures, illustrées par la figure 3.4 page 115, des gammes étalons corrélant la fluorescence de l'eau à la concentration ont été réalisées (figure 3.5 page 115).

Ensuite, il a été extrait les coefficients des droites de corrélation linaire pour les deux lampes de détection composant le fluorimètre. Ces coefficients sont obtenus à partir de la formule de la forme y = a.x + b (avec $b \neq 0$ à cause de la possible fluorescence naturelle de l'eau). Mais avant d'en déduire les concentrations, des corrections doivent être apportées aux valeurs de la fluorescence de l'eau, dans le cas où les paramètres physico-chimiques des eaux en sortie de ZRV auraient trop varié.

Données physico-chimiques : Elles furent acquises via une sonde YSI placée en sortie de ZRV. Elles furent étalonnées avant leur utilisation selon les recommandations du fournisseur. Le pas de temps de l'enregistrement des données était de 5 min. Les paramètres suivants furent enregistrés :

- le pH;
- la température (en °C);
- la concentration en oxygène (en % de la saturation ou en mg/L);
- la conductivité (en mS/cm);
- le potentiel rédox (en mV).



Figure 3.4 – Réalisation des gammes étalons à Liebsdorf le 12/2015 - M. NUEL.



Figure 3.5 – Gamme étalon de l'UR portée par la lampe 1 lors de la campagne de traçage du 12/2015à Falkwiller, avec : S = signal du fluorimètre et C = concentration en traceur de la gamme étalon.

La fluorescence de l'eau peut différer selon la variation de ces paramètres, dont, dans notre cas, la température de l'eau. Pour le calcul des concentrations, des coefficients de correction ont été appliqués comme décrit dans [342] (voir figure 3.6 et équation 3.3, respectivement aux pages 116 et 115).

$$F_s = F.e^{n(t_s - t)} \tag{3.3}$$

Avec :

- F_s : Fluorescence corrigée, en mV;

- F : Fluorescence mesurée (en mV);

 $-e^{n(t_s-t)}$: Coefficient déterminé via la figure 3.6 page 116.

Débits : Ces derniers furent mesurés via les capteurs US posés au-dessus des différents ouvrages de comptage. Le pas de temps des mesures a été d'une minute. La connaissance des débits, permet de calculer les fractions massiques de traceur sorties du système.

Mesure de la fluorescence, des débits et des paramètres physico-chimiques : Le fluorimètre a été mis dans l'ouvrage de comptage des eaux en sortie de ZRV. Deux dispositions furent testées à savoir (figure 3.7 (a.) et (b.) page 116) : l'alimentation de la cellule de mesure par une pompe péristaltique (avantages : choix du débit et du lieu de prélèvement ; inconvénients : tuyau pouvantêtre obstrué et nécessite l'électricité pour la pompe) ou en mettant directement la cellule de mesure dans l'écoulement (avantages : peu de risque d'obturation et pas besoin d'électricité ; inconvénients : perturbe l'écoulement et la cellule de mesure peut être dénoyée).



Figure 3.6 – Influence de la température de l'eau sur la détection de plusieurs traceurs d'après Smart [342].



Figure 3.7 - Mesure de la fluorescence des eaux en sortie de ZRV, avec en (a.) fluorimètre alimenté par une pompe à Falkwiller (le 07/2015) et en (b.) fluorimètre immergé et sans pompe à Lutter (12/2015).

Les quantités de traceurs à injecter ont été estimées pour ne pas saturer le fluorimètre mais aussi

pour assurer un minimum de signal et être supérieures au bruit de fond. Être sous le bruit de fond ou au-dessus de la saturation, entraine une perte de donnée conduisant à une sous estimation du bilan masse.

Les acquisitions des données ont commencé au moment où les traceurs ont été injectés en entrée d'ouvrage. Elles furent arrêtée quand les valeurs de fluorescence de l'eau ont été revenues aux conditions initiales ou égales à zéro.

3.4 Fréquence des mesures

Ces campagnes de traçages ont été répétées à plusieurs reprises au cours de l'année 2015 pour quantifier l'impact des différentes saisons (figure 3.8 page 117).



Figure 3.8 – Fréquence de mesure des DTS sur les ZRV.

Une étude des DTS réalisée en 2013, par le laboratoire ICUBE, portait notamment sur les sites de Liebsdorf et de Lutter. Elle a été utilisée dans l'interprétation des données pour avoir une vision du vieillissement des ouvrages sur plusieurs années.

3.5 Traitement des données

Le traitement des données ci-après est extrait des travaux de Laurent *et al.* [216] et a été automatisé via un sous programme d'Excel (Visual Basic) de Microsoft Excel (\mathbb{R}) .

3.5.1 Calcul des concentrations

Le fluorimétre est composé, notamment, de deux LED qui ont chacune renvoyé une tension en mV propre à leur longueur d'onde d'émission respective. Dans un premier temps, nous avons converti ces signaux en deux concentrations distinctes. Cela a été possible grâce aux gammes étalons réalisées sur sites et décrites précédemment. Cette conversion se calcule en résolvant le système 3.4.

$$\begin{cases}
L_1 = (a1.C_{SRB} + b1) + (a1'.C_{UR} + b1') & \text{Sous-équation 1} \\
L_2 = (a2.C_{SRB} + b2) + (a2'.C_{UR} + b2') & \text{Sous-équation 2}
\end{cases}$$
(3.4)

Avec :

- $-L_1$: Signal de la lampe 1 (en mV);
- $-L_2$: Signal de la lampe 2 (en mV);
- C_n : Concentration du traceur n (en ppb);
- Coefficients (a1; b1), (a1'; b1'), (a2; b2) et (a2'; b2') : Couple de coefficient des droites de régression linaire des courbes d'étalonnage par lampe et pour chaque traceur.

Dans un second temps, il a fallut corriger les signaux, en fonction des variations de la température des eaux, comme décrit précédemment.

3.5.2 Calcul des DTS

Les courbes de DTS à l'instant t, notées E(t), sont les représentations graphiques de l'évolution de la masse traceur détecté en sortie d'ouvrage en fonction du temps. Elles décrivent les différents profils

de temps de parcourt qu'ont mis les particules à traverser le système de son entrée et sa sortie. Elles ont été calculées pour chaque pas de temps via l'équation 3.5 :

$$E = \frac{Q(t).C(t)}{\int_0^\infty Q(t).C(t).dt}$$
(3.5)

Avec :

- Q(t): Débit instantanée mesurée à t, en L/s;

- C(t): Concentration du traceur calculée à t, en ppb;

-t: Durée de puis le début de la mesure, en s.

3.5.3 Temps de séjour moyen

Le temps de séjour moyen, noté \bar{t} et exprimé en heure, correspond au temps moyen nécessaire à une particule pour traverser l'ouvrage depuis l'entrée jusqu'à sa sortie. Il a été calculé avec l'équation 3.6:

$$\bar{t} = \int_0^\infty t.E(t).dt \tag{3.6}$$

3.5.4 Indice de court-circuit

L'indice de court-circuit est exprimé en pourcentage et fut alors déterminé par l'équation 3.7 :

$$\frac{t_1}{T_P} \tag{3.7}$$

Avec

- t₁ : le temps de première détection du traceur en sortie d'ouvrage ;

 $-T_P$: le temps de séjour théorique (ou temps de passage) est déterminé par l'équation 3.8 :

$$T = \frac{V}{Q} \tag{3.8}$$

Avec :

- V : Volume en eau estimé de la ZRV, en m³;

3.5.5 Taux de récupération du traceur

R, le taux de récupération du traceur est exprimé en pourcentage et est déterminé via l'équation 3.9 :

$$R = \frac{\int_0^\infty C(t).Q(t)}{M}.dt \tag{3.9}$$

Avec

- M : la masse de traceur injectée en entrée de ZRV.

3.5.6 Variance centrée σ_C^2

La variance notée σ_C^2 est utilisée pour déterminer la propagation de la distribution. Elle a été déterminée via l'équation 3.10 :

$$\sigma_C^2 = \int_0^\infty (t - \bar{t})^2 . E(t) . dt$$
(3.10)

3.5.7 Modélisation systémique

La plupart des ouvrages hydrauliques peuvent être modélisés par un ensemble, en série et/ou en parallèle, de réacteurs idéaux (réacteurs parfaitement agités (RPA) et de réacteurs pistons (RP)) [391].

Le RPA représente un réacteur dans lequel toutes les grandeurs sont homogènes au sein du volume réactionnel alors que le RP représente un réacteur dans lequel il y une dispersion axiale. Les DTS de ces deux réacteurs idéaux sont connues et s'expriment en fonction du temps de séjour théorique. Les ouvrages hydrauliques réels ont, quant à eux, le plus souvent un comportement se situant entre ces deux réacteurs idéaux. Deux modèles de réacteur non-idéaux sont alors possibles :

118

Le modèle piston à dispersion axiale : ce modèle est fondé sur l'équation de transport par advection et dispersion (mélange longitudinal et/ou axial). Les deux paramètres des DTS issues de ce modèle sont le temps de séjour moyen (\bar{t}) et le coefficient de dispersion (σ_C^2). Le rapport entre transport par advection et dispersion est usuellement décrit par un nombre adimensionnalisé caractéristique du réacteur : le nombre de Péclet (Pe). Ce dernier est déterminé par l'équation 3.11.

$$Pe = \frac{2}{\sigma_C^2} \tag{3.11}$$

Le modèle de cascade de réacteurs parfaitement agités : ce modèle considère une série de RPA, ce qui permet d'approcher le caractère non homogène du mélange. Deux paramètres caractérisent les DTS issues de ces réacteurs : le temps de séjour moyen (\bar{t}) et le nombre de RPA en cascade. Une équivalence entre le nombre de Péclet du modèle à dispersion axiale et le nombre de RPA en cascade est possible lorsque la dispersion est assez faible [391]. L'équation 3.12 a permis de calculer le nombre de RPA :

$$NombredeRPA = \frac{Pe}{2} + 1 \tag{3.12}$$

Avec le rapport $\frac{Pe}{2}$ comme nombre entier.

3.5.8 Volume accessible

Ce volume correspond à celui mis en œuvre pour le mélange réel au sein du réacteur. Il est noté V_A et est déterminé par l'équation 3.13 :

$$V_A = Q.\bar{t} \tag{3.13}$$

3.5.9 Volume mort

Les volumes morts sont en opposition aux V_A car ils correspondent aux volumes d'eau qui ne participent pas au mélange. Ils correspondent à des volumes d'eau stagnante, des comblements (sédimentation, déchet, etc) ou encore au développement des plantes. Ce volume est noté V_M et est calculé par l'équation 3.14 :

$$V_M = V - V_A \tag{3.14}$$

3.5.10 SPA

L'atténuation spécifique du pic, notée SPA, permet de connaitre la capacité de l'ouvrage à réduire le pic de concentration d'un polluant avant son rejet dans le milieu naturel. Il est basé sur l'hypothèse que le traceur peut être assimilé à un polluant ayant les mêmes caractéristiques. Il est exprimé en $mg.mg^{-1}$ et est déterminé via l'équation 3.15 :

$$\frac{M}{C_{MAX}.V} \tag{3.15}$$

3.5.11 STR

STR correspond à la capacité de rétention du traceur par unité de volume et est exprimée en $\%m^{-3}$. Il est calculé par l'équation 3.16 :

$$\frac{1-R}{V} \tag{3.16}$$

3.5.12 ATR

La rétention du traceur par unité de surface, noté ATR, est exprimée par $\% m^{-2}$. Ce paramètre permet, quant à lui, de connaître les capacités de rétention de l'ouvrage d'un polluant en fonction de sa surface. Il est déterminé par l'équation 3.17 :

$$\frac{1-R}{A} \tag{3.17}$$

Avec :

- A : Surface de la ZRV en m².

120

3.6 Comparaison inter-saisons et inter-sites

Les paramètres précédemment détaillés ont été déterminés pour chaque campagne de traçage et pour chaque site [153]. Cependant, la comparaison des DTS sur plusieurs sites et à des moments différents peut être difficile à cause des variations de masses injectées ainsi que des différents débits qui y transitent ([399] et [169]). Il est donc préférable de normaliser la courbe de temps de séjour en adimentionnalisant les deux axes des courbes DTS (équations 3.18 et 3.19).

$$C'(\theta) = \frac{C(t).V}{M_{out}} \tag{3.18}$$

Avec :

- M_{out} : masse totale de traceur récupérée en sortie d'ouvrage (en g);

 $-\theta$: le temps adimentionnalisé ;

- V : le volume en eau de la ZRV, concidéré comme constant

Où :

$$\theta = \frac{t}{\bar{t}} \tag{3.19}$$

Dans le cas de comparaison d'ouvrages aux caractéristiques très différentes (volumes, débits y transitant, etc), la DTS est alors fortement fonction de ces paramètres. Werner [399] propose une approche qui permet d'éliminer le temps de l'axe des abscisses et les volumes. Le terme Φ est alors introduit et correspond à l'adimensionnalisation du débit (voir équations 3.20 et 3.21). Cette méthode a été utilisée pour la comparaison des sites entre eux.

$$C'(\Phi) = \frac{C(t)V}{M_{out}} \tag{3.20}$$

Où :

$$\Phi = \frac{V_{out}}{V} \tag{3.21}$$

Avec :

 $-V_{out}$: Cumul du volume d'eau qui est sortie de l'ouvrage depuis l'injection du traceur en m³.

3.7 Comparaison des courbes DTS par le Dynamic Time Warping

Dans le cas du suivi de l'évolution des régimes d'écoulement dans les sites, nous avons été amenés à comparer les courbes des DTS, deux à deux, afin de mesurer les similitudes et les différences, qu'elles peuvent avoir, à travers les saisons et les années. Seules les données acquises sur le site de Lutter ont été utilisées dans cette approche. Les résultats de ces travaux ont été publiés par Nuel et al. [271] et ont été joints à ce mémoire dans la partie 1.3 page 134.

Dans cet optique de comparaison, la première approche qui peut être réalisée est une mesure simple de la distance Euclidienne entre chaque point et à une valeur d'abscisse fixe. Cependant, dans notre cas, cette approche est biaisée du fait, des décalages des courbes qu'il y a par rapport à l'axe du temps (en abscisse). Pour pallier à ce problème, la mesure de la similitude entre deux courbes peut être abordée par la méthode de la déformation temporelle dynamique (ou Dynamic Time Warping (DTW), en anglais). Cette dernière calcule le chemin optimal entre les deux séries de valeurs, tout en déformant le temps en fonction des variations des courbes (figure 3.9 page 121). Les valeurs de cette déformation ainsi que celles de la distance entre les deux séries, sont estimées [245] et servent d'indicateurs de comparaison. Cette méthode est utilisée dans diverses applications comme, par exemple, la reconnaissance d'écritures manuscrites [25], de signatures [107] ou encore d'objets [251] ainsi que dans d'autres domaines [403].

On peut noter que sur la figure 3.9 (a.) page 121, la distance Euclidienne entre les points des deux courbes, à la même valeurs sur l'axe des abscisses, ne permet pas une comparaison pertinente de ces deux séries, bien qu'elles présentent des variations très similaires. En revanche, sur la figure 3.9 (b.) page 121, le DTW permet, quant à lui, de connaître la distance entre les deux points de chaque série ayant la même courbure et ainsi, de calculer une distance plus optimale entre ces deux courbes.

La méthode du DTW a été perfectionnée par plusieurs autres approches, afin d'optimiser, notamment, la reconnaissance des variations des deux séries qui peuvent être affectées par la présence, sur une des deux courbes, de : pic, diminution ponctuelle, palier, etc. On retiendra notamment les



Figure 3.9 – Exemple de l'intérêt du Dynamic Time Warping (DTW) [194], avec (a.) comparaison de deux séquences correspondant à l'enregistrement de la position, selon l'axe vertical, de la main d'une personne en train de dire le mot « stylo » en langage des signes lors de deux journées différentes et (b.) la comparaison de ces deux séries par la méthode DTW.

méthodes suivantes [403] : Derivative DTW (DDTW), Feature Based DTW (FBDTW) et la Adaptive FBDTW (AFBDTW).

Pour plus de détails sur ces outils, merci de vous référer à la partie 2.6 RTD time-series and similarity measurements, dans la publication de Nuel et al. [271] qui est jointe à ce mémoire, à partir de la page 134.

122

Quatrième partie

Résultats

Chapitre 1

Éffets de la saisonnalité et du vieillissement sur le comportement hydraulique des ZRV - Analyses des campagnes de traçages *in situ* Dans ce premier chapitre de la partie résultat, nous allons nous intéresser aux régimes d'écoulement dans les trois Zones de Rejet Végétalisées (ZRV). En effet, celles-ci ont des morphologies différentes et sont soumises à des facteurs biotiques et abiotiques là aussi propres à chaque site d'étude. Aussi, leur morphologie initiale a pu significativement évoluer en fonction du temps. Dans le chapitre 3 de la partie Matériels et Méthodes et à partir de la page 49, nous avons vu que selon la configuration d'un ouvrage, il en découlait des variations importantes des processus biologiques et physiques alors que ces derniers sont responsables, directement ou indirectement, de l'abattement de la pollution entrante. L'étude des paramètres décrivant les modèles d'écoulement des ZRV, tant pour caractériser leur fonctionnement, que pour observer son évolution à travers les saisons et les années, apparait dés lors, incontournable dans l'objectif d'évaluer les capacités d'épuration de ces mêmes ouvrages.

Dans un premier temps, nous allons caractériser les modèles d'écoulement de chacun des trois sites d'étude à l'aide de plusieurs campagnes de traçages. Ces dernières ont été réalisées à différentes saisons et années. Grâce à ces mesures, nous allons évaluer les régimes d'écoulement de ces systèmes. Ensuite et pour finir, une approche, où toutes les variables mesurées (propres à chaque site d'étude et lors de chaque campagne de traçage) ont été adimensionnalisées, va nous permettre de comparer ces caractéristiques intrinsèques aux ouvrages de types mare et noue.

1.1 Régimes d'écoulement dans le type « noue » : Liebsdorf

La ZRV de Liebsdorf n'a été étudiée dans ce projet qu'à travers l'étude des ses modèles d'écoulement. Ces études ont été menées en été 2013 ainsi qu'en hiver, printemps, été et automne 2015. Bien que les mesures d'été 2013 ont été réalisées hors thèse, elles n'en sont pas moins intéressantes pour comprendre l'évolution de cette ZRV durant une longue période.

1.1.1 Bilan hydrique

Les volumes écoulés en entrée et en sortie de ZRV ont été rapportés dans la figure 1.1 page 127. Cette ZRV a la particularité de présenter des débits plus importants en sortie d'ouvrage qu'en entrée (approximativement 10% en plus). Ces volumes supplémentaires peuvent provenir (i) du ruissellement du terrain car la ZRV est située dans la partie basse du site d'implantation de la STEU qui, par ailleurs, présente une dénivellation, (ii) d'écoulements souterrains provoquant des exfiltrations ou (iii) d'un défaut de l'un des deux canaux venturis positionnés aux extrémités de l'ouvrage. Ces volumes entrants dans la ZRV n'ont eu de cesse d'augmenter, allant de 10 % en hiver 2015 à 79 % en automne 2015. Ces apports importants en eau ont pu avoir des conséquences sur notre capacité à calculer les concentrations du traceur dans la ZRV [342].

On remarque aussi que, lors de ces campagnes de traçages, il y a eu une grande hétérogénéité dans les cumuls des volumes écoulés. En effet, en été 2013 et printemps 2015, les volumes étaient supérieurs à 150 m³ alors qu'en hiver, été et automne 2015 ils furent inférieurs à 40 m³ en entrée et 75 m³ en sortie. Cette forte disparité met en lumière la présence d'importantes variations saisonnières dans les quantités d'eau en entrée de ZRV.

Contrairement aux sites de Falkwiller et de Lutter, celui-ci ne dispose pas de station météorologique in situe permettant de calculer l'évaporation et l'évapotranspiration potentielle ainsi que de mesurer les précipitions. De plus la station la plus proche se trouve à plus de 30 km, à l'aéroport international de Bâle-Mulhouse-Fribourg et ses données ne seraient pas représentatives des conditions au droit du site d'étude. Néanmoins aucune précipitation n'a été relevée lors des différentes mesures.

1.1.2 Taux de récupération du traceur

Notre capacité à mesurer la fluorescence de la SRB puis à en déduire ses concentrations a été fonction de l'évolution des paramètres physicochimiques des eaux en sortie de ZRV. Les données relevées lors des différentes campagnes de traçages sont rapportées dans le tableau 1.1 page 127. On peut noter que la conductivité, le potentiel rédox et l'oxygène dissout n'ont pas été mesurés systématiquement suite à un défaut d'équipement aux moments des manipulations.

Au regard des différents écart-types, la qualité physicochimique des eaux est restée relativement constante pendant l'acquisition de la fluorescence de l'eau. Cependant d'une saison à une autre, il y eu de fortes variations :

- température de l'eau : de 9 °C en automne 2015 à 19,03 °C en hiver 2015;
- pH : de 4,63 en été 2013 à 9,3 au printemps 2015;
- conductivité : de 0,48 mS/cm au printemps 2015 à 0,84 mS/cm en hiver 2015 ;



Figure 1.1 – Cumuls des volumes d'eau écoulés en entrée et en sortie de la ZRV de Liebsdorf lors des campagnes de traçages.

	Eté	Hiver	Printemps	Eté	Automne
	2013	2015	2015	2015	2015
Température	17,03 (+/-	19,03 (+/-	12,49 (+/-	16,05 (+/-	9,6 (+/-0,1)
(°C)	3,35)	4,97)	0,2)	0,55)	
Conductivité	Pas de	0,84 (+/-	0,48 (+/-	0,82 (+/-	0,59 (+/-
(mS/cm)	$donn \acute{e}e$	0,08)	0,01)	0,03)	0,08)
pH	4,63 (+/-	7,32 (+/-	9,3 (+/-	7,32 (+/-	7,62 (+/-
	1,51)	0,09)	0,12)	0,03)	0,03)
Rédox (mV)	Pas de	Pas de	39,32 (+/-	139,43	117,81 (+/-
	$donn \acute{e}e$	donnée	5,24)	(+/- 8,06)	16,88)
Oxygène dissout	Pas de	Pas de	55,26 (+/-	44,17 (+/-	12,83 (+/-
(%)	donnée	donnée	1,5)	2,64)	1,18)

Tableau 1.1 – Moyennes et écart-types des paramètres physicochimiques relevées pendant les campagnes de traçages en sortie de la ZRV de Liebsdorf.

- potentiel rédox : de 39 mV au printemps 2015 à 139 mV en été 2015 ;

– oxygène dissout : de 13 % (automne 2015) à 55 % (Printemps 2015).

La mesure de la fluorescence de la SRB est sensible aux variations de température de l'eau et elle doit être corrigée si l'écart de ce paramètre entre le moment de la réalisation de la gamme étalon et l'acquisition des mesures était trop important (chapitre 3 à partir de la page 115). De ce fait, en été 2013 et en hiver 2015, des corrections ont été apportées aux mesures de la fluorescence.

Les taux de récupération du traceur ont varié de 87 % (hiver 2015) à plus de 100 % (été et automne 2015; tableau 1.2 page 129). Ceux supérieurs à 100 % ont été obtenus lors des campagnes de traçages où les apports en eau supplémentaire à celles relevées en entrée de ZRV ont été les plus fortes. Bien que nous n'ayons pas de données physicochimiques concernant ces flux, ces derniers ont vraisemblablement fortement impacté notre capacité à boucler le bilan masse. Dans la suite des interprétations, nous considérons ces taux égaux à 100 %. Les taux de récupération ont tous été supérieurs à 50 % et ont donc pu être utilisés dans le traitement des données [87, 232].

1.1.3 Analyse qualitative des DTS

Les DTS calculées lors les différentes campagnes de traçages ont été adimensionnalisées par rapport à leur TSM et représentées sur la figure 1.2 page 128. Les données statistiques décrivant ces DTS sont données dans le tableau 1.2 page 129.

Le temps de la première détection correspond au temps nécessaire aux premières molécules pour sortir du système. Il fut compris entre environ 30 minutes (printemps 2015) et 1,42 h (été 2015). Cette

première valeur a permis d'évaluer l'indice de court-circuit de la ZRV. Il était compris entre 4,7 % (été 2013) et 27 % (été 2015). La lente diminution du pic de traceur suppose un écoulement de type piston avec dispersion.

Les temps de la première détection du traceur en sortie de ZRV ont été par fonction des saisons : été, printemps, automne puis hiver (ordre anti-chronologique).



Figure 1.2 – Distributions des Temps de Séjour (DTS) obtenues lors des différentes campagnes de traçages dans la ZRV de Liebsdorf.

1.1.4 Analyse quantitative des paramètres de transport

Les paramètres décrivant les modèles d'écoulement de la ZRV de Liebsdorf sont rapportés dans le tableau 1.2 page 129.

Temps de séjour moyen et volumes morts : Lors de toutes les campagnes de traçages, les TSM ont toujours été inférieurs aux temps de passage théoriques. Ils étaient compris entre 1,24 h (automne 2015) et 3,14 h (été 2013). La différence entre les TSM et les temps de passage est due à la présence de chemins préférentiels ainsi que des volumes morts. Pour rappel, ces deniers peuvent être la conséquence de :

- eaux stagnantes ne participant pas au mélange;
- la présence de boue ou de sédiment dans le fond de l'ouvrage;
- un fort développement de plante dans l'ouvrage.

Sur cette ZRV, la cause d'une présence importante de la végétation est envisageable à la vue du couvert végétal très dense observé (figure 1.3 page 130). Par ailleurs, cette densité végétale peut aussi favoriser la présence de zones d'eau stagnante et par conséquent augmenter les courts-circuits hydrauliques. De plus, par la chute et la décomposition des parties aériennes des plantes dans les noues, elle contribue à l'accumulation de boue dans le fond de l'ouvrage et donc à l'augmentation des volumes morts.

Les volumes morts étaient compris entre 22 m³ (été 2015) et 40 m³ (hiver 2015). Les deux plus faibles volumes morts mesurés l'ont été lors des campagnes présentant les plus forts débits moyens en sortie de ZRV (respectivement 5 L/s et 2,64 L/s). Ces faibles valeurs sont dues à l'augmentation des volumes accessibles au fluide qui peuvent être la conséquence de :

- une variation importante du marnage du niveau d'eau dans la ZRV, augmentant ainsi le stock d'eau (marnage non mesuré dans cette étude);
- forts débits ayant permis d'augmenter les volumes d'eau accessibles par un brassage des eaux stagnantes, sous l'hypothèse d'une variation du stock d'eau négligeable dans la ZRV.

	Eté	Hiver	Printemps	Eté	Automne
	2013	2015	2015	2015	2015
Traceur injecté (g)	10	8	6,01	0,6	7,05
Récupération durant	92,2	86,92	91,78	133,88	123,62
l'expérience (%)					
Temps de $1^{i\acute{e}re}$	0,69	0,64	0,35	1,42	0,46
apparition du traceur (h)					
Temps de passage (h)	14,7	6,44	2,75	5,26	5,31
Court-circuit (%)	4,7	9,96	12,73	26,95	8,63
TSM (h)	3,14	1,35	1,37	2,98	1,24
TS où 50 $\%$ du traceur	1,67	1,19	0,77	$2,\!67$	0,91
est sorti (h)					
Fraction de traceur	76,13	68,38	79,28	$57,\!94$	70,48
récupérée à TSM (%)					
Volume accessible (m ³)	10,68	10,46	24,93	$28,\!38$	11,63
Volume mort (m^3)	39,32	39,54	25,07	$21,\!62$	38,37
Variance normalisée	2,49	1,11	2,37	$1,\!11$	1,54
Nombre de Peclet	0,8	1,8	0,84	1,8	1,3
Nombre RPA	1	1	1	1	1
Pic de concentration	2288,05	2277,3	724,8	$55,\!98$	1458,56
$(\mu g/L)$					
Temps du Pic de	0,99	1	0,61	2,22	0,69
concentration (h)					
Débit moyen entrant	0,94	1,96	4,55	1,51	1,46
(L/s)					
Débit moyen sortant	0,94	2,16	5,05	2,64	2,61
(L/s)					
$SPA (mg mg^{-1})$	0,17	0,14	0,33	$0,\!43$	0,19
$STR (\% m^{-3})$	0,16	0,26	0,16	/	
$ATR (\%m^{-2})$	0,06	0,1	0,07	/	/

Tableau 1.2 – Paramètres de transport calculés lors des différentes campagnes de traçages sur le site de Liebsdorf, avec : TSM :Temps de Séjour Moyen ; TS : Temps de Séjour ; RPA : Réacteur Parfaitement Agité ; SPA : Spécifique Pic Atténuation ; STR : Rétention du traceur en fonction du volume ; ATR : Rétention du traceur en fonction de la surface.



Figure 1.3 – Photographies de la ZRV de Liebsdorf lors des campagnes de traçages : (a.) en été 2015 et (b.) en automne 2015.

Cependant, le temps de la première détection du traceur, lors des campagnes de traçages durant l'été 2015, a été le plus important, ce qui justifierait l'hypothèse d'une forte variation du stock d'eau lors de cette campagne. Dans les autres cas, les volumes morts ont été relativement constants et de l'ordre de 40 m^3 .

Capacité d'atténuation d'un polluant : Les atténuations Spécifiques des Pic (SPA) étaient compris entre 14 % (hiver 2015) et 43% (été 2015). Grâce à son régime d'écoulement (piston avec dispersion), la ZRV est en mesure de réduire d'en moyenne 25 % le pic de concentration d'un polluant entrant dans l'ouvrage.

Les rétentions du traceur par unité de volumes ou de surface (respectivement STR et ATR) n'ont pas pu être calculés pour les campagnes de mesure faites en été et automne 2015 du fait des taux de récupération supérieurs à 100 % [217]. Pour les autres saisons, ils furent en moyenne de 19 % (STR) et 8% (ATR) avec un maximum en hiver 2015 dû au faible taux de récupération.

Modèle d'écoulement et régimes de dispersion : Le calcul du nombre de Péclet permet de connaitre le rapport entre le transport par advection et celui par diffusion. Durant toutes les campagnes, le Nombre de Péclet a été relativement faible (2% maximum), ce qui traduit des transferts majoritairement convectifs. Cela est confirmé par la lente diminution des DTS après le pic (figure 1.2 page 128).

1.2 Régimes d'écoulement dans le type « mare puis noue » : Falkwiller

Notons que l'évaluation des performances d'épuration des polluants usuels et des micro-polluants pharmaceutiques a été réalisée sur ce site et sera développée dans les chapitres suivants.

1.2.1 Bilan hydrique

Lors de la campagne de mesure réalisée en été 2015, les acquisitions des débits en entrée de ZRV n'ont pas permis d'avoir des données représentatives. Le choix a été fait de considérer le débit en entrée de ZRV comme égale à celui de la sortie, alors de 127 m³/j (figure 1.4 page 131).

Lors de la campagne d'automne 2015, les volumes d'eau en entrée furent plus importants (44 m³) mais avec une perte en eau de 39 %, pouvant être due aux infiltrations (ouvrage non imperméabilisé), variations du niveau d'eau dans la ZRV (ici négligé) ou due à l'évaporation et l'évapotranspiration. Au moment de ces mesures, une station météorologique implantée sur le site, nous a permis d'évaluer les hauteurs d'eau évaporées et potentiellement évapotranspirées. Ces dernières furent respectivement de 4,7 mm et 9,7 mm (sans la connaissance fine des surfaces en eau de la ZRV, les volumes d'eau, associés aux hauteurs précédemment décrites, n'ont pas été calculés). A la vue du couvert végétale dense présent dans l'ouvrage, les volumes évaporés peuvent être considérés comme négligeables. Néanmoins, parmi les espèces végétales, il y a grand nombre de ligneux de type saule qui ont dû significativement participer à l'évapotranspiration des eaux (les volumes évapotranspirés par les saules n'ont pas été déterminés).

Dans les chapitres abordant l'évaluation des capacités d'épuration de la micro-pollution, nous verrons que cette ZRV a une tendance constante et forte à réduire les volumes d'eau rejetés dans la rivière.



Figure 1.4 – Cumuls des volumes d'eau écoulés en entrée et en sortie ainsi que des hauteurs d'eau évaporées et potentiellement évaporranspirées de la ZRV de Falkwiller lors des campagnes de traçages.

1.2.2 Taux de récupération du traceur

Comme sur le site de Liebsdorf, la fluorescence du traceur était fonction des paramètres physicochimiques de l'eau. Au regard des valeurs présentées dans le tableau 1.3 page 131, on peut observer que les variations des paramètres lors des campagnes de traçages ont été faibles à l'exception du potentiel rédox en été 2015. Cependant un écart plus important a été observé entre les saisons pour tous les paramètres à l'exception du pH qui fut en tout temps compris entre 7,32 et 7,44.

Seule la campagne réalisée en été 2015 a présenté des écarts de température de l'eau importants en sortie de ZRV entre le moment de la réalisation des gammes étalon et celui des mesures (écart de plus de 2 °C). Un coefficient correcteur fut appliqué aux données de la fluorescence.

	Eté 2015	Automne 2015
Température (°C)	$17,24 \ (+/-1,09)$	10,83 (+/-0,08)
Conductivité (mS/cm)	0,88 (+/-0,05)	0,39 (+/-0,01)
pH	7,32 (+/-0,02)	7,44 (+/- 0,02)
Rédox (mV)	128,95 (+/-8,73)	Pas de donnée
Oxygène dissout (%)	$40,14 \ (+/-4,68)$	81,94 (+/-0,66)

Tableau 1.3 – Moyennes et écart-types des paramètres physicochimiques relevés lors des campagnes de traçages dans la ZRV de Falkwiller.

Les taux de récupération du traceur étaient de 78 % en été 2015 et 68 % en automne 2015 (tableau 1.3 page 131).

1.2.3 Analyse qualitative des DTS

Les DTS obtenues pour les deux campagnes de traçages à Falkwiller sont représentées dans la figure 1.5 page 132. L'étude de ces deux DTS fait clairement apparaître une différence dans les régimes d'écoulement.

En été 2015, il y a eu un temps de la première détection du traceur relativement long ($\theta = 0, 6$) suivi d'un premier pic à $\theta = 0, 79$ ($1, 22 \text{ s}^{-1}$). S'en suit un lente diminution puis un second pic à $\theta = 1, 2$ ($5, 13 \text{ s}^{-1}$) et enfin une diminution plus rapide que la première jusqu'à une DTS nulle. Ce deuxième pic met en évidence la présence d'un court-circuit important (15%; tableau 1.2.4 page 133) et d'une forte recirculation. Cette dernière fut la conséquence de la mare en tête d'ouvrage. En effet, cette mare est en partie comblée par les sédiments et la boue (plus de 30 cm de matière relevée au pied des berges), ce qui a eu pour conséquence la formation d'un chenal au milieu de la mare où on a pu observer des sur-vitesses d'écoulement (figure 1.6 (a.) page 132). Comme il peut être constaté sur la figure 1.6 (a.),

on peut clairement observer la présence du chemin préférentiel ainsi que des sur-vitesses associées, alors que la plus grosse partie du panache du traceur ne fait qu'arriver dans la mare. 32 minutes plus tard, on peut observer que ce panache était tout juste en train de sortir de la mare (figure 1.6 (b.)).



Figure 1.5 – Distributions des Temps de Séjour (DTS) obtenues lors des différentes campagnes de traçages dans la ZRV de Falkwiller.

Les mesures réalisées en automne 2015 présentent une DTS différente. En effet, le temps de première détection du traceur fut relativement plus court ($\theta = 0, 4$), la pente de la courbe plus faible, le pic moins important ($0,4 \text{ s}^{-1}$) ainsi qu'une diminution lente et progressive des DTS jusqu'à une valeur nulle et sans présenter de forte recirculation hydraulique. Ce changement de régime peut être observé sur les figures 1.7 (a.) et (b.) page 133 où :

- au temps t après l'injection du traceur, on peut constater que le panache s'est réparti sur une partie importante de la mare;
- 15 minutes plus tard, la majorité du panache de traceur est sortie de la mare, soit en deux fois moins de temps que lors de la campagne faite à l'été précédent.

La longue et progressive diminution des DTS fut la conséquence notamment d'une partie du traceur qui a diffusé le long des berges (figure 1.7 (b.) page 133).



Figure 1.6 – Photographie de la mare lors de la campagne de traçage de juillet 2015 à Falkwiller, avec : (a.) à un temps t après injection du traceur et (b.) à t + 32 minutes.

Paramètres	Eté 2015	Automne 2015
Traceur injecté (g)	7,95	$5,\!13$
Récupération durant	78,26	67,61
l'expérience (%)		
Temps de $1^{i ere}$ apparition du	1,71	0,35
traceur (h)		
Temps de passage (h)	11,3	$5,\!13$
Court-circuit (%)	$15,\!12$	6,83
TSM (h)	$2,\!68$	0,84
TS où 50% du traceur est	3,26	0,76
sorti (h)		
Fraction de traceur récupérée	$27,\!13$	62,06
à TSM (%)		
Volume accessible (m^3)	$14,\!25$	8,2
Volume mort (m^3)	45,75	41,8
Variance normalisée	0,71	$1,\!16$
Nombre de Peclet	$2,\!83$	1,72
Nombre RPA	2	1
Pic de concentration (μ g/L)	1293,82	539,02
Temps du Pic de	2,2	0,66
concentration (h)		
Débit moyen entrant (L/s)	1,48	4,42
Débit moyen sortant (L/s)	1,48	2,71
SPA $(mg mg^{-1})$	0,1	0,16
$\overline{\text{STR} (\% \text{ m}^3)}$	0,36	0,54
ATR $(\% \text{ m}^2)$	0,16	0,23

Tableau 1.4 – Paramètres de transport calculés lors des différentes campagnes de traçages sur le site de Falkwiller, avec : TSM :Temps de Séjour Moyen ; TS : Temps de Séjour ; RPA : Réacteur Parfaitement Agité ; SPA : Spécifique Pic Atténuation ; STR : Rétention du traceur en fonction du volume ; ATR : Rétention du traceur en fonction de la surface.



Figure 1.7 – Photographie de la mare lors de la campagne de traçage de décembre 2015 à Falkwiller, avec : (a.) à un temps t après injection du traceur et (b.) à t + 15 minutes.

1.2.4 Analyse quantitative des paramètres de transport

Les paramètres décrivant les régimes d'écoulement dans la ZRV de Falkwiller sont rapportés dans le tableau 1.2.4 page 133.

Temps de séjour moyens et volumes morts : Comme à Liebsdorf, les TSM ont été inférieurs aux temps de passage théoriques. Par rapport à ces derniers, les TSM furent de 76 % (été 2015) et 84 % (automne) moins importants. Les volumes morts associés à ces mesures furent respectivement de 46 m³ et 42 m³ et sont principalement dus à la présence de boue dans l'ensemble de l'ouvrage.

La présence de chemins préférentiels, et donc de courts-circuits hydrauliques, peuvent aussi expliquer un tel écart entre les TSM et les temps de passage. Comme vu précédemment, en été 2015 ils furent estimés à 15 % et en automne 2015 à 6,8 %.

Capacité d'atténuation d'un polluant : Les SPA fut compris entre 10 % et 16 %, avec le plus important en automne 2015 grâce au pic de concentration relativement moins élevé du fait d'une plus grande diffusion du traceur dans la ZRV. Les STR et ATR ont été les plus importants en automne car le taux de récupération du traceur fut le plus faible.

Modèle d'écoulement et régimes de dispersion : Les différences de régime d'écoulement visuellement observées via les DTS (figure 1.5 page 132), se traduisent notamment par des nombres de Péclet différents. En effet, en été 2015 il était le plus important et supposait une majorité de transferts convectifs alors qu'en automne 2015 ces transferts étaient moins présents, mais à majorité convectifs tout de même. Les variances normalisées ont été, quant à elle, très distinctes aussi, traduisant de faibles diffusions en été 2015 et des plus importantes en automne 2015 (tableau 1.2.4 page 133).

1.3 Régimes d'écoulement dans le type « mare » : Lutter

Seasonal and ageing effects on SFTW hydrodynamics study by full-scale tracer experiments and dynamic time warping algorithms

La mesure et l'analyse des régimes d'écoulement de la ZRV de Lutter a été faite en été 2013 ainsi qu'en hiver, printemps, été et automne 2015. La campagne de l'été 2015 n'a pu être exploitée du fait d'une mauvaise manipulation lors de l'enregistrement des données du fluorimètre. Avec ce jeu de données important, nous avons pu faire un bilan des modèles d'écoulement de la ZRV à différentes saisons et années.

Les résultats de cette étude ont été valorisés dans un article dans le journal scientifique Chemical Engineering Journal [271]. L'article est joint à ce mémoire ci-après. Par ailleurs, un traitement de données original a été réalisé afin de mesurer deux à deux les similitudes et les différences des DTS via une méthode et un outil développé : la déformation temporelle dynamique ou en anglais, « The Dynamic Time Warping algorithms » (DTW).

Notons que l'évaluation des performances d'épuration des polluants usuels et des micro-polluants pharmaceutiques a été réalisée sur ce site et sera développée dans les chapitres suivants.

Chemical Engineering Journal 321 (2017) 86-96



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering Journal

Chemical Engineering Journal

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cej

Seasonal and ageing effects on SFTW hydrodynamics study by full-scale tracer experiments and dynamic time warping algorithms



Maximilien Nuel^{a,b}, Julien Laurent^a, Paul Bois^a, Dimitri Heintz^b, Robert Mosé^a, Adrien Wanko^{a,*}

^a Icube, UMR 7357, ENGEES, CNRS, Université de Strasbourg, 2 Rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France ^b Plateforme métabolomique, Institut de Biologie Moléculaire des Plantes, UPR 2357, CNRS, 12 rue du Général Zimmer, 67084 Strasbourg, France

HIGHLIGHTS

- Seasonal characterization of SFTW hydraulic behavior in full-scale system.
- Evidence of ageing effect on surface flow treatment wetland.
- Breakthrough curves comparison by dynamic time warping method.
- Highest short-cutting index and strongest advective flow regime occurred in winter.

ARTICLE INFO

Article history: Received 13 January 2017 Received in revised form 4 March 2017 Accepted 6 March 2017 Available online 16 March 2017

Keywords: Surface flow constructed wetland Residence time distribution Dynamic time warping Fluorescent tracers Hydraulic behavior

G R A P H I C A L A B S T R A C T



ABSTRACT

Surface flow treatment wetlands (SFTW) are considered as ecological engineering treatment wetlands used for wastewater and stormwater treatment. In France SFTW are commonly located between the wastewater treatment plant (WWTP) and the receiving aquatic environment. Furthermore, they are not considered as a regulatory treatment step but as a complementary element to WWTP. In this regard, there is currently no established design and sizing rule since (i) they are built on the remaining space after WWTP construction, (ii) it is a nature-based system, subject to high variability and complex interactions and (iii) feedback on ageing effects is lacking. This study permitted to qualify and to quantify seasonal and ageing effects on the SFTW hydraulic behavior which is a pond. The combination of fluorescent dye tracer application in a real system and data analysis by dynamic time warping (DTW) allowed to perform efficiency comparisons between all campaigns. Similar behaviors of dimensionless retention time distributions were observed for all campaigns. They were eventually linked with the SFTW shape. The analysis of these curves highlighted that the measured mean residence time was always lower than the nominal hydraulic residence time, due to preferential flow and dead-zones. A statistical approach suggested that the winter hydraulic behavior was characterized by the highest short-cutting index and strongest convective flow regime in comparison to others campaigns. A lower vegetation density, especially subaquatic plants, and presence of important preferential flow could explain this observation. DTW processing on RTD curves shed light on the ageing effect that has a much bigger impact than seasonal effect. This is mainly due to sediments accumulation, sludge and vegetation development.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author.

http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.013 1385-8947/© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

E-mail addresses: mnuel@engees.eu (M. Nuel), julien.laurent@engees.unistra.fr (J. Laurent), p.bois@unistra.fr (P. Bois), dimitri.heintz@ibmp-cnrs.unistra.fr (D. Heintz), mose@unistra.fr (R. Mosé), wanko@unistra.fr (A. Wanko).

Nomenclature

σ_c^2 θ τ AFBDTW ATR C C_{max} C(t) CD CD_X DDTW DTW E(t) FBDTW GC GC_X M_{out} Pe P.E.	RTD variance dimensionless time theoretical residence time adaptative feature based DTW tracer retention by area tracer concentration maximal tracer concentration tracer concentration at time <i>t</i> cumulative distances minimal cumulative distance calculated thanks to the algorithm X. derivative DTW dynamic time warping residence time distribution (RTD) feature based DTW global warp cost global warp cost calculates thanks to the algorithm X total mass of recovered tracer Peclet number people-equivalent	R RTD SAut. SFTW SPA SRB SS S _{Spri} . S _{Sum} . STR STR STR SWin T t TSS TW V _{sys}	tracer recovery residence time Distribution autumn fluorometer signal surface flow treatment wetlands specific peak attenuation sulforhodamine B suspended solids spring fluorometer signal summer fluorometer signal specific tracer retention specific tracer retention winter fluorometer signal nominal hydraulic residence time mean residence time total Suspended Solids treatment Wetlands mean water volume of the wetland system during the tracer study wastewater treatment plant
--	---	--	---

1. Introduction

1.1. SFTW in French context

Surface flow treatment wetlands (SFTW) are considered as ecological engineering treatment wetlands used for wastewater and stormwater treatment. SFTWs have water flowing above the surface of a permanently saturated soil in a horizontal direction, flowing through macrophytic vegetation [7]. In France, since 2009, there is an increase of SFTW commonly known as "Planted Discharge Areas" [22] built between the wastewater treatment plant (WWTP) and the receiving aquatic environment. They are considered as a complementary treatment to WWTP but there is no regulatory removal efficiencies envisioned. Considering international references, this study approaches the case of a pond as an aquatic system. Nevertheless, to be consistent with French context and previous studies [12,21], SFTW acronym is used in this study.

The main expected ecosystem services are [17] (i) particulate matter retention: Total Suspended Solids (TSS) from WWTP bypass (overflow during rain events for combined sewer systems) or due to secondary clarifier failure, (ii) limitation of hydraulic and pollutants loads to surface waters through infiltration, evapotranspiration or evaporation [3], (iii) hydraulic peak attenuation in order to protect surface water bodies from erosion and washout, (iv) complementary pollutant mitigation: in this case, the wetland acts as a polishing step usually focusing on nutrients, pathogens and micro-pollutants removal [29]. The main mechanisms likely to be involved are [27]:

- Infiltration;
- Evapotranspiration;
- Biological degradation;
- Nutrients uptake by plants;
- Photo-degradation or transformation;
- Settling.

Most of these processes follow kinetics with orders different than 0. As such, their efficiency depends on the residence time of contaminants inside the system. However, there is no established design and sizing rule for this kind of treatment wetland at present since (i) they are built on remaining space after WWTP construction, (ii) it is a nature-based system, subject to high variability and complex interactions (iii) feedback on ageing effects is lacking and (iv) in France they are not considered as regulatory treatment step. Resulting surfaces and shapes may not be optimal and lead to strong non-idealities of the flow: preferential pathways, mixed zones, dead-zones as well as internal recirculation could occur and affect the wetland mitigation capacity [26]. Our previous study [12] highlighted that the various size and shapes of tertiary treatment SFTW strongly influence their hydrodynamic properties and in turn their contaminant mitigation capacities. Systemic models deriving from the concepts of chemical reaction engineering [14] were successfully developed to simulate the hydrodynamic behavior of three different SFTWs. However, residence time distribution and hydraulic parameters are expected to change due to seasonal and ageing effects. These effects include WWTP inflow variations due to the variability of water discharges, water drainage from raining events, sediment accumulation, climatic conditions and seasonal vegetation evolution.

1.2. SFTW ageing

Ageing is mainly caused by Suspended Solids (SS) accumulation that occurs over years in the system. The SFTW receives water from the upstream WWTP but also from the hydraulic by-pass resulting from long-lasting rain events or any WWTP malfunction. Thus, in this context, the SFTW is the last step before sewage is discharged into the receiving water body. Furthermore, according to seasonal cycles, plants generate significant head-losses and/or further SS accumulation, hence a reduction of the flow volume and a strong impact on hydraulic behavior [9].

In this study, four dye tracer experiments involving a fluorescent dye were carried out on a full-scale tertiary SFTW at different times of the year. Breakthrough curves analysis following the statistical moments method as well as interpretation thanks to dynamic time warping algorithms allowed the observation of ageing or seasonal effect on hydrodynamics.

2. Materials and method

2.1. Study site description

The studied SFTW is located in Lutter (Alsace, France). The upstream WWTP consists of a two stages vertical flow constructed

wetland designed and operated according to the French guidelines [19]. It receives sewage from approximately 970 people-equivalent (P.E.). The SFTW is made of a shallow water pond, whose surface is 750 m² (Fig. 1). It was built by excavation. The bottom of the wetland is made of clay to ensure imperviousness, as the natural soil displays a relatively high permeability. The banks have a low slope. When the WWTP was commissioned in September 2009, the depth was variable inside the wetland. Yet at the time of the experiment, bathymetry was modified due to suspended solids settling, essentially from WWTP inlet by-pass during storm events.

Natural vegetation is only present near the banks. The nominal hydraulic residence time is about 113 h. For more details, refer to [12].

2.2. Tracer application and measurement

Sulforhodamine B (SRB, $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$) was used as a fluorescent dye for all tracer campaigns. For each tracer campaign, an instantaneous pulse of tracer was injected at the inlet, just after the Venturi channel used to measure the incoming flow. Fluorescent tracer concentrations were continuously measured by a field fluorometer (GGUN-FL30, Albilia, Switzerland) connected to a peristaltic pump operating continuously at 1 Ls⁻¹. For more details, refer to [12].

For each campaign, the fluorometer was calibrated directly in field condition with fresh SFTW water. There are significant differences for fluorimeter calibration (see Fig. 1A on Appendix A.2), especially between summer 2013 and winter 2015 campaigns. According to these observations, field calibration appeared mandatory at every time to have representative standard range between fluorimeter signal and tracer concentration. Temperature appeared as the most impacting parameter on fluorometer calibration as already demonstrated by [25] (Table 1).

One can notice that the effluent displays a background fluorescence due mainly to dissolved organic matter.

2.3. Physico-chemical parameters monitoring

The effluent physico-chemical parameters at the SFTW outlet were measured with a multiparameter probe (YSI Incorporated, Yellow Springs OH, USA). For each tracer campaign the following parameters were monitored every five minutes: pH, conductivity, temperature, dissolved oxygen concentration and redox potential. These parameters allowed to appreciate the effluent quality seasonal variations and its potential impact on fluorescence measurements.

During all tracer campaigns, the variation coefficients of all physico-chemical parameters were less than 30% (Table 1).

Conductivity and pH variations were not important enough to influence fluorescent tracer measurement.

2.4. Flow-rates monitoring and weather data

Inlet and outlet flow-rates were monitored continuously by built-in exponential section venturis (ISMA, Forbach, France) and ultrasonic probe (IJINUS, MELLAC, France). Flow-rate variation coefficients were always below 20%. Nevertheless, these variations were considered in the computation of transport parameters.

An *in-situ* Weather station (ADCON Telemetry, Klosterneuburg, Austria) collected weather data: rain characteristics, wind speed, air hygrometry, solar radiation and atmospheric pressure (Table 2). Using these data and thanks to Rohwer equations [24], evaporated volumes (due to the free water surface) were estimated. Hence the loss or/and gain of water were determined to achieve the water mass balance during each tracer campaign.

According to air temperature, experimentations are representative of each season. Indeed, air temperatures during these campaigns were significantly different *p*-value $\leq 1.1.10^{-5}$. Winter 2015 solar radiation measures were significantly different from autumn 2015 ones (*p*-value = 0.01) but not from spring 2015 solar radiation data (*p*-value = 0.58). Furthermore, autumn 2015 and spring 2015 solar radiation data were not significantly different (*p*-value = 0.11).

It can be noticed that there was no rain during measurement, except on autumn 2015 where the rain started at the end of the tracer campaign with no subsequent impact on the SFTW inflow rate during this campaign.

2.5. SFTW specific hydraulic parameters

The statistical moments and specific parameters derived from the residence time distribution (RTD) are listed in Table 1A (Appendix A.1). For more detail, refer to [12].

2.6. RTD time-series and similarity measurements

2.6.1. On the dynamic time warping algorithm

As a numerical method for measuring similarity between timeseries, dynamic time warping (DTW) has been widely used in various applications, such as handwriting recognition [2], signature recognition [6], shape recognition [18] and others [30]. The various RTD breakthrough curves concerned the same SFTW along different years and seasons. Hence the measures of shape similarity or dissimilarity between them could be an approach to highlight similar or different hydraulic behavior, depending on SFTW shape changes due to vegetation dynamic or/and sediments or sludge accumulation. The DTW algorithm calculates an optimal warping



Fig. 1. Operational principle (left) and May 2015 picture (right) of Lutter SFTW.

Table 1

Physico-chemical characterization of SFTW water.

Period	Parameters	Water temperature (°C)	Conductivity (mS/cm)	рН
Summer 13	Average	21.8 (±2.4)	1.4 (±0.3)	7.0 (±0.1)
	Min - Max	17.9-26.4	0.6-2.0	6.8-7.3
	Var. coeff	11%	20%	1%
Winter 15	Average	4.2 (±1.2)	1.10 (±0.03)	7.1 (±0.1)
	Min - Max	2.6-7.8	1.1-1.2	7.0-7.2
	Var. coeff	29%	3%	1%
Spring 15	Average	14.3 (±1.1)	0.70 (±0.03)	7.00 (±0.03)
	Min - Max	12.9-16.4	0.7-0.9	7.0-7.1
	Var. coeff	8%	4%	0%
Autumn 15	Average	6.9 (±1.1)	0.9 (±0.7)	7.3 (±0.1)
	Min - Max	3.7–9.1	0-1.0	7.1–7.7
	Var. coeff	17%	7%	2%

Table 2

Seasonal weather data (±Standard deviation). Average values for air temperature, hygrometry and wind speed. Sum of solar radiation and rain.

Period	Air Temperature (°C)	Solar radiation (W/m^2)	Hygrometry (%)	Wind Speed (m/s)	Rain (mm)
Summer 13	22.6 (±3.8)	_	70 (±0.1)	28.9 (±16.2)	0.4
Winter 15	1.1 (±4.7)	26 826.5	76.4 (±19.9)	1.2 (±0.9)	0.0
Spring 15	16.8 (±3.6)	11 594.8	81.3 (±14.2)	0.8 (±0.3)	0.0
Autumn 15	5.0 (±4.9)	15 362.3	83.9 (±11.9)	2.1 (±1.7)	0.2

path between two time-series (Fig. 2). Both warping path values and the distance between the two series were estimated (Magdy et al. 2016).

Formally, suppose two time-series X and Y of length N and M respectively, where:

$$\left\{ \begin{array}{l} X=x_1,x_2,\ldots,x_i,\ldots,x_N\\ Y=y_1,y_2,\ldots,y_j,\ldots,y_M \end{array} \right.$$

First of all an N-by-M matrix where the (ith, jth) element of the matrix contains the distance $d(x_i,y_j)$ (In this study, Euclidean distance is used, so $dist(x_i,y_j) = (x_i - y_j)^2$) between the two points x_i and y_j is constructed. Then, DTW finds an optimal warping path between X and Y by using dynamic programming to calculate the minimal cumulative distance D(N,M), where D(i,j) is defined as:

$$D(i,j) = dist(x_i, y_i) + min(D(i-1, j-1), D(i-1, j), D(i, j-1))$$

hence, DTW guarantees to find the warping path (Fig. 2) with the minimum cumulative distance among all possible warping paths that are valid in the search space.

Finally, the warping path W is a path through the minimal distance matrix from w11 = (x1,y1) element to wNM (xN,yM) element consisting of those wij = (xi,yj) elements which have formed the D (N,M) cumulative distance. The kth element of W is defined as wk = (i, j)k so:

$W = w_1, \ldots, w_k, \ldots, w_P with \ max(M,N) \leqslant P \leqslant (M+N-1)$

The global warp cost (GC) of X and Y time-series is defined as shown below:

$$\mathsf{GC} = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^{P} \lvert \mathsf{w}_i \rvert$$

where w_i refer to those elements that belong to the warping path with P being their number.

2.6.2. Improved DTW algorithms

Due to the limitation of the DTW, other approaches have been proposed ([16]; [11]; [30]. Among them the DDTW, FBDTW and AFBDTW were implemented in this study. They are all different by the assessment of the distance $dist(x_i, y_i)$ see (Table 3).



Fig. 2. Illustration of DTW alignment (on the top) for Y (at the left) and X (at the bottom) time-series. The W line (in the middle) shows the optimal warping path. A diagonal move is a match between the two series while an expansion duplicates one point of one sequence and a contraction eliminates one of the points (Adapted from [11]).

Using above algorithms and the dimensionless RTD curves, the minimal cumulative distance (CD), the warping path and the global warp cost (GC) for each pair of RTD time-series where estimated. Finally, the seasonal or ageing effects on hydraulic behavior could be highlighted by the RTDs similarity or dissimilarity. In the following, CD_X represents the minimal cumulative distance calculated thanks to the algorithm X and GC_X represents the global warp cost calculated thanks to the algorithm X.

90

Algorithms for similarity measures and distances calculations. distLocal and distGlobal are respectively local and global distances. See [30] for details calculation.

Algorithms	Designation	$dist(x_i,y_j)$ computed in this study
DTW	Dynamic Time Warping	(qi- cj) ²
DDTW	Derivative DTW	$(dx_i- dy_j)^2$ where dx_i and dy_j are x_i and y_j derivatives respectively
FBDTW	Feature Based DTW	$distLocal(x_i,y_j) + distGlobal(x_i,y_j)$ (1)
AFBDTW	Adaptative Feature Based DTW	$\begin{array}{l} \alpha \times distLocal(xi,yj) + (1-\alpha) \times distGlobal(xi,yj) \\ \text{where } \alpha \text{ is an optimal positive coefficient} \\ (0 \leq \alpha \leq 1) \text{ that give the minimum D(N,M).} \end{array}$

2.7. Statistical analysis

Inlet and outlet flow-rate, weather and physico-chemical data were analyzed by statistic tests. The aim of these analyses is to determine if there were significant differences between seasonal conditions during the 4 campaigns. Student tests were performed on R software [23].

3. Results and discussion

Results from the 4 tracer campaigns were discussed as following. First of all, the water budget is checked in order to assess the effectiveness or not of the conservative water flow. Then qualitative and quantitative analysis of the RTD curves allowed to characterize the SFTW hydraulic behavior. Finally, using dynamic time warping algorithms, interpretation on RTD similarities and differences was highlighted.

3.1. SFTW water budget

Inlet and outlet flow rates were all compared by Student test. According to these results, inlet and outlet flow rates were different principally due to outlet flow rate smoothing. The total volume at the inlet was different for each campaign: From 77 m³ during summer 2013 to 440 m³ for winter 2015 (Fig. 3). This difference is explained by seasonal effects: (i) winter period was propitious to rainy days and (ii) the soil was usually saturated with water during winter, which facilitates water infiltration in the network collectors.

At the beginning of the autumn campaign, one of the two upstream sewage pipes was obstructed. Once the problem had been overcome by the plant operators, a very high peak flow-rate submerged the SFTW inlet venturi channel; nevertheless, the excess outlet flow rate was measured. To compare all different RTD curves, dimensionless breakthrough curves were considered [12].

For spring, autumn and winter 2015, there were respectively 17%, 32% and 29% of water loss. There was no evaporation data for summer 2013 since no weather station was available at that time. Evaporated volumes as estimated by the Rohwer equation [24] have no significant impact on the water budget as it represented a maximum of 4% of the total inlet volume. Water losses can be due to: (i) infiltration (but limited by a clay layer at the SFTW bottom), (ii) water stock variation resulting in water level variation and (iii) ultra-sonic sensor accuracies.

3.2. Conservative behavior of fluorescent tracers and mass recovery

A significant adsorption of the tracer could alter the RTD analysis [10]. SRB tracer is not a conservative fluorescent tracer since it can be adsorbed on mineral surfaces such as alumina and silica [28] but not significantly on humus [25]. Considering the previous study [12] adsorption phenomena were negligible during the campaigns. The SRB tracer detection depends also on temperature variations [25]. Temperature corrections were applied if there was a significant temperature difference between calibration and measurements periods. For summer 2013, winter 2015 and spring 2015, the tracer mass recovery was higher than 79%. Hence SRB is a good and representative tracer (Table 4). During autumn 2015 campaign, the tracer mass recovery was 50% due to the related sewage problem. That can be explained by high conductivity, temperature and pH variation coefficients (Table 1) caused by the sewage problem. For all campaigns, tracer recovery (R) was higher than approximately 50%, so tracer experimentation data can be processed [5,15].

It can also be noticed that tracer mass recovery at \bar{t} changed from 33% (summer 2013) to 58% (spring 2015).

3.3. Qualitative analysis of RTD curves

All dimensionless RTD curves are illustrated for qualitative comparison in Fig. 4. During summer 2013, there was a RTD peak (0,6) at θ = 0.3 and then a progressive RTD decrease with clearly a multi-modal distribution and high oscillation amplitudes explained by several recirculation highlighted by [12]. For winter 2015 campaign, the RTD peak was 1.2 and the multi-modal distribution is identifiable too, but with small oscillation amplitudes. Indeed, the oscillations intensity may be linked with the recirculation inside the SFTW. These recirculations have been highlighted by using systemic models to reproduce the SFTW hydraulic behavior [12]. Spring 2015 campaign displayed the shortest retardation time due to the highest SFTW inlet flow rate. The autumn campaign was done during technical sewage problem (see paragraph 3.1) that produced an exceptional RTD peak of 6.15 at θ = 1.1. It can be noticed that even with this irregular peak value, the RTD curve trend is similar to the others.

All measurements were done at different seasons and with different inlet and outlet flow rates. However, the dimensionless RTD curves appear to have similar behaviors. In fact, the global SFTW shape and the inlet and outlet location did not change. Weather data, physico-chemical conditions, plant dynamics, sediments and sludge accumulation were thus responsible of the observed variations in the hydraulic behavior and on RTD curves.

3.4. Quantitative assessment of transport parameters

Table 4 summarizes transport parameters derived from RTD data.

3.4.1. Retardation time, short-circuiting index and dead volume

For each seasonal campaign, the theoretical hydraulic residence time τ was significantly higher than the actual hydraulic residence time τ . This difference suggests that there were very significant dead zones, defined as a region of stagnant or no flow. The SFTW inlet localization (Fig. 1) may be the cause [13]. An important dead volume is an indicator of preferential flow or SFTW oversizing. Furthermore, dead volumes could decrease the residence time and have negative impact on the treatment processes.

The retardation time or minimum travel time (t_1) is defined as the shortest time for water to move from the inlet to the outlet. Short-cutting index also considers t_1 : it is the ratio of t_1 over the nominal hydraulic residence time τ . In this case, SFTW shortcutting indexes ranged between 0.4% and 5%. This suggests that this wetland behaves closer to a continuous stirred tank reactor than a plug-flow reactor [4]. Maximum short-cutting was observed on winter 2015 and minimum on spring 2015. t_1 indicator shows that there was every time an important preferential flow inside the pond especially on spring 2015.

M. Nuel et al. / Chemical Engineering Journal 321 (2017) 86-96



Fig. 3. Total inlet and outlet volumes (left axis) and evaporated volume (right axis) during the experimentation.

Table 4

Transport parameters derived from RTD analysis..

	Parameters	Summer 2013	Winter 2015	Spring 2015	Autumn 2015
Mass recovery	R (%)	83.70	79.43	98.69	49.65
Time indicators		2.3 29.8 5.4 113.0 19.8 33.3 2.0	2.0 11.2 5.3 79.7 12.4 55.0 2.5	0.1 3.3 0.39 25.4 3.9 58.3 0.4	2.3 27.3 13.47 96.2 24.5 43.7 2.3
Volumes	Average inlet flowrate (l/s)	4.1	2.1	5.6	1.2
	Average outlet flowrate (l/s)	3.9	1.5	4.7	1.2
	Effective volume calculated from RTD (m ³)	74.4	66.0	65.2	108.1
	Dead volume (m ³)	350.6	359.0	359.8	316.9
Pollutant attenuation	C _{max} (μg/l)	799.48	622.12	556.43	516.49
	SPA (mg mg ⁻¹)	0.29	0.24	0.22	0.28
	STR (%m ⁻³)	3.84E–02	4.84E-02	3.08E–03	1.18E–01
	ATR (%m ⁻²)	2.17E–02	2.74E-02	1.74E–03	6.71E–02
Modeling	Pe	1.40	2.49	1.39	1.73
	σ² (s²)	0.66	0.80	1.44	1.16
	N	1.5	2.0	1.0	1.0

Inlet and outlet flow rates were different at each campaign because of seasonal and field conditions. Nevertheless, effective volumes recalculated from breakthrough curves were significantly different (between 14% and 24%) from the nominal volume (425 m³). This difference suggests important dead zones. These last ones no participate to flow mixing because correspond to SS feeding, vegetation development or stagnant water and limit treatment abilities [1].

ues from 29% (summer 2013) to 22% (spring 2015). It can be noticed that the lowest values were obtained for spring and winter 2015 campaigns. However, STR and ATR coefficients provided very high variability coefficients with maximum value during autumn campaign due to the lowest tracer mass recovery. In fact, these specific parameters involving the tracer mass recovery could not be used if the tracers were assumed not conservative [13].

3.4.2. RTD and pollutant attenuation

Analyzing RTD data allows to assess the fate of dissolved contaminants within the SFTW. Considering all the tracer campaigns, SPA indicators show very little variation coefficient (11%) with val-

3.4.3. Flow patterns and dispersion regimes

Calculated Peclet (Pe) numbers allowed distinguishing different mixing regimes: convective or dispersive flow. The Peclet number is the ratio between advection and dispersion transport. It is calculated from the dimensionless RTD variance [20]. With 25% of vari-



Fig. 4. RTD obtained during all campaigns.



Fig. 5. Boxplot illustrating the cumulative distance and the global warp cost.

ation coefficient and low Pe values, the flow regime was highly dispersive regardless of the seasons. For summer and spring 2015, Pe values were low, indicating a high overall dispersion likely due to both low velocities and internal recirculation. In winter and autumn Pe numbers were higher than the other seasons, which indicated less dispersive flow regime. Two hypothesis could explain this observation: i) important preferential flow, confirmed by shortcut cutting index; ii) lower vegetation density especially subaquatic plants, visually confirmed during campaigns.

3.5. Breakthrough curves analysed by DTWs algorithms

Seasonal differences of total SFTW inlet and outlet volumes were significant and representative for each seasonal condition.

These variations affect SFTW treatment processes in different ways. The similarities and dissimilarities between the pairs of breakthrough curves were appreciated thanks to DTWs algorithms. The boxplots below (Fig. 5) show the comparative median values and the variability taken by the global warp cost (GC) and the cumulative distances (CD) for each pair of RTD breakthrough curves. Two RTD curves are dissimilar when they provide relatively high value of CD or GC.

3.5.1. RTD global warp cost interpretation

Concerning the global warp cost, DDTW, FBDTW and AFBDTW algorithms provide the highest value for the comparison between autumn 2015 and summer 2013 campaigns. There are relatively strong dissimilarities between these two campaigns. The SFTW



Fig. 6. Illustration of similarity measurement between Summer 2013 and Autumn 2015 campaigns. (a) Alignment generated by AFBDTW. The dash-dot line connects the selected pairs of data. (b) Optimal warping path between the two time series.



Fig. 7. Illustration of similarity measure between autumn 2015 and Spring 2015 campaigns. (a) Alignment generated by AFBDTW. The solid line connects the selected pairs of data. (b) Optimal warping path between the two time series.

ageing in two years may have a significant impact on hydraulic behavior due to the SFTW change in morphology linked to sediments, sludge and plant residues accumulation. Fig. 6 shows the similarity measurement between autumn 2015 and summer 2013 campaigns. The alignment between the two time-series is highlighted in Fig. 6a. The time series data used to calculate the warping path (Fig. 6b) and then the global warp cost. Since the warping path is a path through the minimal distance matrix (D), all the time series data are not used. Finally, Fig. 6b shows the corresponding warping path; as it can be observed, there is an expansion that corresponds to a large part of summer 2013 data aligned with a narrow part of autumn 2015 data. There is clearly a difference of hydraulic behavior around the peaks of concentration. Indeed, compared to autumn 2015 RTD curve, the summer 2013 one is a multimodal distribution due to the presence of internal recirculation within the SFTW during the tracer campaign (Fig. 4). Before and after this expansion, the warping path is diagonal, which means the two time-series match: the RTD are similar before and after the concentration peaks.

The lowest global warp cost was obtained for the pair autumn 2015 and spring 2015 campaigns using DTW, FBDTW, AFBDTW algorithms and the pair autumn 2015 and winter 2015 for DTW algorithm. As it could be expected, there is relatively less difference on the general trends of SFTW hydraulic behavior at different seasons in the same year 2015. The mean residence time, the peak time, the delay time and others RTD parameters may change (see Table 4) but curves shapes are linked due to the weak dynamic evolution of the SFTW in the same year.

Fig. 7 shows the similarity measurement between autumn 2015 and spring 2015 campaigns. Fig. 7a highlights the good alignment
between the two time-series, and the warping path (Fig. 7b) presents globally a diagonal trend hence a good match for the two time-series that means a high level of similarity between the RTD curves. This graphical analysis confirms the above interpretation with the global warp cost analysis.

3.5.2. RTD cumulative distances interpretation

Concerning the cumulative distance (CD), DTW and FBDTW algorithms highlights that autumn and spring 2015 campaigns had the minimum cumulative distance while summer 2013 and winter 2015 campaigns got the maximum one. This result is coherent with the previous comment on the global warp cost. The pair winter/spring 2015 and autumn/spring 2015 got the highest cumulative distance for DDTW and AFBDTW algorithms. Nonetheless, DDTW and AFBDTW algorithms give another trend: indeed, winter and spring 2015 campaigns provided the maximum cumulative distance. In fact, the cumulative distance takes into account all the time series data whereas the global warp cost considers only the time-series data that contribute to the warping path.

Finally, DTW algorithms appear as relevant tools to appreciate qualitatively and quantitatively differences on residence time distributions in order to highlight the similarities as well as the dissimilarities on the breakthrough curves trend. These trends are a mark of the dynamic SFTW evolution due to seasonality and ageing.

4. Conclusion

In this study, data processing of Retention Time Distribution (RTD) analysis highlighted that mean residence time was always lower than theoretical one because of important dead volumes. These dead volumes were due to (i) important preferential flow, (ii) stagnant water (insufficient water mixing), (iii) ageing effect considering suspended solid sedimentation and (iv) vegetation development inside the SFTW. These observations were consistent with Peclet number (Pe) values. They highlighted a high overall dispersion likely due to both low velocities and internal recirculation during summer and spring in contrary to autumn and winter where a less dispersive flow regime occurred.

Finally, dynamic time warping (DTWs) algorithms are an original approach to efficiently compare RTD curves. An ageing effect is highlighted by the highest Global warp Cost (GC), comparing the pair summer 2013 and autumn 2015, which suggests strong dissimilarities. During this period the SFTW was subject to suspended solid accumulation, sludge and vegetation development. However the lowest GCs were obtained for pair autumn/winter and for autumn/spring, which means there is no significant difference on SFTW hydraulic behavior due to seasonal effect during one year.

Tracer applications on the field highlight ageing effect on hydraulic behavior in SFTW caused by sediment and sludge accumulation. But it is important to notice that long term monitoring of pollutant removal is needed to conclude on SFTW treatment efficiency evolution.

Regarding the results of this study, the authors suggests that: i) at the design step of a SFTW, one should consider the sludge accumulation process influence on hydraulic residence time and ii) at the management step, the sludge deposition within the system should be regularly monitored using bathymetry approach. Nevertheless, this "black-box" approach does not provide information about the location of suspended solids accumulation, dead-volumes or preferential flow. Computational Fluid Dynamics (CFD) modeling could be applied to describe more precisely SFTW hydraulic behavior and dispersive regimes as well as the location of fast and slow flow regions.

Acknowledgements

This study was funded by the Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Région Alsace and Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement (ENGEES). The authors wish to thank Lutter local authorities for allowing us to carry out experiments on their WWTPs.

Appendix A.

A.1. SFTW specific hydraulic parameters

The acute toxicity of pollutants is strongly linked to peak concentration. The attenuation of this peak is an important and expected function of SFTW [31]. To evaluate attenuation capacity for pollution, SPA, STR and ATR can be used.

To compare seasonal RTD, dimensionless RTD function, $C(\theta)$, were used [8]:

$$C'(\theta) = \frac{C(t)}{M_{out}/V_{sys}}$$

where C(t) is the exit tracer concentration at time t since tracer addition, V_{sys} is the mean water volume of the wetland system during the tracer study (m³), M_{out} is the total mass of recovered tracer (g), that should be close to the added mass, and θ is the dimensionless time $\theta = \frac{t}{t}$ and \overline{t} the mean residence time.

Τā	ıble	1A	

c.		hudnaulia				المعتنية ما	f	DTD /	lata	
S	pecinc	nyaraunc	and t	ransport	parameters	aerivea	Irom	KID (iata.	

Parameters	Designation	Mathematical expression
Т	Nominal hydraulic residence time (h)	$\frac{V}{\Omega}$
E(t)	Residence time distribution (RTD)	$\frac{Q(t)*C(t)}{\int_0^\infty Q(t)*C(t)dt}$
ī	Mean residence time (h)	$\int_0^\infty tE(t)dt$
Short circuit	Short circuit index (%)	$\frac{\overline{t}}{\overline{t}}$
R	Tracer recovery (%)	$\frac{\int_0^\infty C(t) * Q(t) dt}{M} * 100$
σ_c^2	RTD variance (S ²)	$\int_0^\infty (t-\overline{t})^2 * E(t)dt$
SPA	Specific peak attenuation (mg mg ⁻¹)	M _{Tracer}
STR	Specific tracer retention (%m ⁻³)	$\frac{(1-R)}{V}$
ATR	Tracer retention by area ($\%m^{-2}$)	$\frac{(1-R)}{A}$

A.2. In situ fluorometer calibration during tracer campaigns



Fig. 1A. In-situ fluorometer calibration for all seasons. SAut., SWin., Sspri., and Ssum., are respectively autumn, winter, spring and summer fluorometer signal and C the tracer concentration.

References

- [1] David Jafet Rodríguez Alcocer, Giácoman Vallejos Germán, Champagne Pascale, Assessment of the plug flow and dead volume ratios in a sub-surface horizontal-flow packed-bed reactor as a representative model of a subsurface horizontal constructed wetland, Ecol. Eng. 40 (2012) 18-26, http://dx. doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.10.018.
- [2] Bahlmann, Claus, Bernard Haasdonk, Hans Burkhardt, Online Handwriting Recognition with Support Vector Machines-a Kernel Approach. In Frontiers in Handwriting Recognition, 2002, in: Proceedings. Eighth International Workshop on, IEEE, 49–54, 2002.
- [3] Boutin, Catherine, Arthur Iwema, and Céline Lagarrigue. Point Sur Les Zones de Dissipation Végétalisées : Vers Une Protection Supplémentaire Du Milieu Récepteur de Surface? http://epnac.irstea.fr/wp-content/uploads/2012/08/ Expertise_cemagref_RMC_ZRV_juin_2010.pdf>, 2010.
- [4] Jih-Ming Chyan, Fibor Jacobe Tan, I.-Ming Chen, Chien-Jung Lin, Delia Bantillo Senoro, Mario Paul Camino Luna, Effects of porosity on flow of free water surface constructed wetland in a physical model, Desalin. Water Treat. 52 (4-6) (2014) 1077–1085, http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.827301.
- Forrest E. Dierberg, John J. Juston, Thomas A. DeBusk, Kathy Pietro, Gu Binhe, [5] Relationship between hydraulic efficiency and phosphorus removal in a submerged aquatic vegetation-dominated treatment wetland, Ecol. Eng. 25 (1) (2005) 9-23, http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2004.12.018
- [6] Faundez-Zanuy Marcos, On-line signature recognition based on VQ-DTW, Pattern Recogn. 40 (3) (2007) 981-992.
- [7] Nat Fonder, Tom Headley, The taxonomy of treatment wetlands: a proposed classification and nomenclature system, Ecol. Eng. 51 (February) (2013) 203-211, http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.011.
- [8] Thomas R. Headley, Robert H. Kadlec, Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands: a practical guide, Ecohydrol. Hydrobiol. 7 (3) (2007) 269 - 282
- [9] Robert H. Kadlec, Detention and mixing in free water wetlands, Ecol. Eng. 3 (4) (1994) 345–380, http://dx.doi.org/10.1016/0925-8574(94)00007-7.
 [10] Robert H. Kadlec, Scott D. Wallace, Treatment Wetlands, 2nd ed., CRC Press,
- [10] Boca Raton, FL, 2009.
- [11] Eamonn J. Keogh, Michael J. Pazzani, Derivative dynamic time warping, SDM 1 (2001) 5
- [12] J. Laurent, P. Bois, M. Nuel, A. Wanko, Systemic models of full-scale surface flow treatment wetlands: determination by application of fluorescent tracers, Chem. Eng. J. 264 (March) (2015) 389–398, http://dx.doi.org/10.1016/j. cej.2014.11.073
- [13] Laurent, Julien, Pascal Finaud Guyot, Adrien Wanko, Paul Bois, and Robert Mosé, Hydrodynamic of Artificial Wetlands at the Outlet of Urban Catchment: Complementarity of the Systemic Approach and Computational Fluid Dynamics Tools". Récents Progrès En Génie Des Procédés: Actes Du XIVe Congrès de La Société Française de Génie Des Procédés, no. 104, 2013.

- [14] Levenspiel, Octave, Chemical Reaction Engineering. vol. 38. <http://pubs.acs. org/doi/pdfplus/10.1021/ie990488g>, 1999.
- [15] Angela Yu-Chen Lin, Jean-François Debroux, Jeffrey A. Cunningham, Martin Reinhard, Comparison of rhodamine WT and bromide in the determination of hydraulic characteristics of constructed wetlands, Ecol. Eng. 20 (1) (2003) 75-88, http://dx.doi.org/10.1016/S0925-8574(03)00005-3.
- [16] Ab Kader Magdy, Ahmed Khadragi, Magdy Saeb, A. Baith Mohamed, Analysis of DNA signal representation applying dynamic time warping (DTW) and derivative dynamic time warping (DDTW), Int. J. Comput. Sci. Commun. Secur. (IJCSCS) 3 (2013).
- [17] G. Malamaire, GUIDE: Les Zones de Rejets Intermédiaires Des Procédés Naturels Pour Réduire L'impact Du Rejet Des Stations D'épuration Sur Les Milieux Aqautiques. <http://www.arpe-paca.org/files/20090831_ zrimaquetteZRI.pdf>, 2009.
- [18] Marzal, Andrés, and Vicente Palazón, 'Dynamic Time Warping of Cyclic Strings for Shape Matching., in: International Conference on Pattern Recognition and Image Analysis, Springer, 2005, pp. 644–652.
- [19] P. Molle, A. Liénard, C. Boutin, G. Merlin, A. Iwema, How to treat raw sewage with constructed wetlands: an overview of the french systems, Water Sci. Technol. 51 (9) (2005) 11–21.
- [20] T.H. Nameche, J.L. Vasel, Hydrodynamic studies and modelization for aerated lagoons and waste stabilization ponds, Water Sci. Technol. 32 (10) (1998) 3039-3045
- [21] M. Nuel, J. Laurent, P. Bois, R. Mosé, D. Heintz, A. Wanko, Seasonal and aging effects on hydraulic behaviour of two Surface Flow Treatment Wetlands -Fluorescent tracers application in field conditions, in: WETPOL 2015-6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control (Cranfield, United Kingdom), 2015.
- [22] A. Petitjean, N. Forquet, J.-M. Choubert, M. Coquery, M. Bouyer, C. Boutin, Land characterisation for soil-based constructed wetlands; adapting investigation methods to design objectives, Water Pract. Technol. 10 (4) (2015) 660–668.
- [23] R Development Core Team. 2008. R: A Language and Environment for Statistical Computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. <http://www.R-project.org>, 2008.
- [24] Rohwer, Evaporation from free water surfaces technical bulletin. 271 United States Departement of Agriculture, Washington, D.C., 1931
- [25] P.L. Smart, I.M.S. Laidlaw. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing, Water Resour. Res. 13 (1) (1977) 15-33, http://dx.doi.org/10.1029/ WR013i001p00015.
- [26] Tsung-Min Su, Sheng-Chi Yang, Shang-Shu Shih, Hong-Yuan Lee, Optimal design for hydraulic efficiency performance of free-water-surface constructed wetlands, Ecol. Eng. 35 (8) (2009) 1200-1207, http://dx.doi.org/10.1016/j. ecoleng.2009.03.024.
- [27] Sylvia Toet, Richard S.P. Van Logtestijn, Ruud Kampf, Michiel. Schreijer, Jos T.A. Verhoeven, The effect of hydraulic retention time on the removal of pollutants from sewage treatment plant effluent in a surface-flow wetland system, Wetlands 25 (2) (2005) 375–391, http://dx.doi.org/10.1672/13.

96

- [28] Kasnavia Torez, Vu De, A. Sabatini David, Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection, Ground Water 37 (3) (1999) 376.
- [29] Paola Verlicchi, Elena Zambello, How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review, Sci. Total Environ. 470–471 (February) (2014) 1281–1306, http://dx. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.10.085.
- [30] Ying Xie, Bryan Wiltgen, Adaptive feature based dynamic time warping, Int. J. Comput. Sci. Network Secur. 10 (1) (2010) 264.
 [31] Jens Lange, Tobias Schuetz, Caroline Gregoire, David Elsässer, Ralf Schulz,
- [31] Jens Lange, Tobias Schuetz, Caroline Gregoire, David Elsässer, Ralf Schulz, Elodie Passeport, Julien Tournebize, Multitracer experiments to characterise contaminant mitigation capacities for different types of artificial wetlands, Int. J. Env. Anal. Chem. 91 (7–8) (2011) 768–785, http://dx.doi.org/10.1080/ 03067319.2010.525635.

1.3.1 Conclusion de la publication

Cette étude a mis en évidence que les TSM étaient systématiquement et significativement inférieurs au temps de passage théoriques comme à Liebsdorf et Falkwiller. Cette différence était la conséquence de la présence de volumes morts et de courts-circuits hydrauliques. Ces derniers ont été liés à la géométrie de la ZRV qui n'est *a priori* pas optimale pour favoriser un TSM optimal. Les volumes morts ont été, quant à eux, dus en grande partie à la présence d'un voile de boue important dans le fond de l'ouvrage. Suite à ces résultats, il a été mesuré et estimé à environ 50 m³ avec des hauteurs comprises entre 0 et 59 cm, soit une moyenne de 17 cm (+/- 10) (cette mesure n'a pas été utilisée à ce moment de l'étude). Dans une moindre partie, les volumes morts ont été aussi la conséquence de volume d'eau pouvant être considéré comme stagnant ainsi que de la présence de végétation (marginale sur ce site au moment des mesures).

L'analyse des DTS par le DTW a confirmé une évolution des DTS au cours du temps mettant un évidence un effet du vieillissement et des saisons sur les modèles d'écoulement de la ZRV. L'effet du vieillissement a été le plus marqué et ce dernier est la conséquence de l'accumulation en continu de sédiment et de boue dans le fond de l'ouvrage. Ils proviennent des trop-pleins et by-passes de la STEU amont, de maintenance sur un organe de la STEU (noyage des FPR) ou d'une défaillance de fonctionnement (colmatage des filtres par exemple). Ces boues sont aussi la conséquence de la décomposition du matériel végétal qui se développe dans et autour de la mare et qui lors de l'approche de la période hivernale chute dans les eaux. L'accumulation de boue et de sédiment conduisent à une diminution des volumes utiles au traitement des eaux. Sur le long terme, un curage devra être réalisé pour restaurer des conditions optimales de traitement.

Les résultats de cette étude recommandent de :

- anticiper, lors de la conception de l'ouvrage, l'accumulation des boues qui influencera l'hydrodynamique et le TSM;
- prévoir un plan de gestion des curages via des mesures régulières du voile de boue en relevant la bathymétrie fréquemment.

1.4 Comparaison des DTS inter-sites

Les DTS des différents sites ont été exprimées en de fonction de ϕ qui adimensionnalise les DTS en fonction du rapport des volumes transitant au cours des mesures sur le volume total de l'ouvrage, comme décrit dans le chapitre 3 à partir de la page 120. Grâce à ce traitement de données, on peut s'affranchir des différences liées aux : masses de traceur injectées, taux de récupération, TSM différents, aux débits entrants et sortants de la ZRV ainsi que des durées totales des mesures. Ainsi, les modèle d'écoulement intrinsèque des ouvrages peuvent être comparés, tout en considérant les paramètres adimensionnalisés.

1.4.1 Mare vs noue : Lutter vs Liebsdorf

Lors des campagnes de traçages faites en été 2013 ainsi qu'en hiver et printemps 2015, on remarque que les temps de première détection du traceur ont été systématiquement plus courts à Lutter (mare) que à Liebsdorf (noue). Néanmoins, le pic de concentration a toujours été significativement plus important à Liebsdorf. Cette observation est en adéquation avec les modèles de régime d'écoulement précédemment associés à chaque type de ZRV.

Dans l'hypothèse d'une pollution ponctuelle, avec un polluant ayant les mêmes propriétés que la SRB à savoir être dissout et être conservatif, qui arriverait en tête de ces ZRV, celle de Lutter permettrait de :

- réduire fortement le pic de polluant avant rejet au milieu naturel;
- restituer la quantité de polluant reçue progressivement à la rivière. Cette interprétation est discutable aux vues des longues trainées après les pics observés dans la ZRV de Liebsdorf. Cependant, ces dernières peuvent être dues aux exfiltrations qui viendraient augmenter le bruit de fond de la fluorescence de l'eau;
- un retard de déversement au milieu récepteur superficiel moins important qu'à Liebsdorf.

1.4.2 « Mare puis noue » vs noue : Falkwiller vs Lutter

La ZRV de Falkwiller (type « Mare puis noue ») présentait un temps de première détection du traceur plus court qu'à Liebsdorf. Cela s'explique par la présence importante de chemins préférentiels à cette période à Falkwiller, créant ainsi de forts courts-circuits hydrauliques. De plus, ces chemins



Figure 1.8 – DTS adimentionnalisées par le rapport des volumes transitant dans les ZRV par le volume total de la ZRV pour les ZRV de Liebsdorf, Lutter et de Falkwiller, avec : (a.) été 2013, (b.) hiver 2015, (c.) printemps, (d.) été 2015 et (e.) automne 2015.

préférentiels ont permis à une grande quantité de SRB de se déverser dans le milieu naturel limitant ainsi la réduction du pic d'un polluant potentiel.

La ZRV de Liebsdorf permet une réduction du pic plus importante ainsi qu'un temps de première détection là aussi plus important. Aussi la restitution du traceur au milieu naturel y a été à priori plus longue.

1.4.3 « Mare puis noue » vs noue vs mare : Falkwiller vs Liebsdorf vs Lutter

Pour rappel, lors de la campagne réalisée en automne sur le site de Lutter, il y a eu un incident technique dans les réseaux de collecte des eaux usées de la commune de Raedersdorf. En effet la canalisation d'un mètre de diamètre qui achemine les effluents urbains à la STEU, était obturée. Après réouverture, un flux important arriva en tête de STEU et une partie de ce dernier se déversa directement dans la ZRV en by-passant les FPRvv (fonctionnement usuel de la STEU en cas de surcharge hydraulique afin de protéger les massifs filtrants). Ce déversement peut être observé à $\phi = 0, 14$ avec un pic atteignant $E(\phi) = 6$. Sans ce pic, on peut noter que les DTS ont été globalement les mêmes à travers les saisons à l'exception de celle obtenue en été 2013. Cette forte différence dans

les régimes d'écoulement est la conséquence du vieillissement de la ZRV (partie 1.3 page 134).

Les ZRV de Falkwiller et de Liebsdorf ont eu, quant à elles, un modèle d'écoulement relativement similaire tant sur le temps de première détection du traceur (à $\phi = 0, 8$), que sur la hauteur du pic $(E(\phi) \approx 8)$ ou que sur les pentes des courbes avant et après le pic. Cette observation est confirmée par le type de modèle du régime d'écoulement retenu pour décrire ces deux sites : modèle de type « piston ». En effet, malgré la présence de la mare en tête de ZRV à Falkwiller, cette dernière a eu le même modèle d'écoulement qu'une noue. Ce comportement confirme l'impact du comblement important de la ZRV sur les régimes d'écoulement. Clairement, cette ZRV semble arriver aux termes de son vieillissement d'un point de vue hydrodynamique.

Enfin l'évolution des DTS adimensionnalisées de la ZRV de Liebsdorf suggère un effet des saisons sur les régimes d'écoulement dans l'ouvrage plus marqué que celui du vieillissement. En effet, *a* contrario des autres sites, le nombre important de campagne de mesure permet d'observer un décalage du temps de première détection du traceur et du pic de ce dernier, à travers les saisons, qui ont évolué respectivement de $\phi = 0, 1$ à $\phi = 0, 28$ et de $E(\phi) = 3, 8$ à $E(\phi) = 16, 58$. Cependant, un effet vieillissement peut aussi être observé au regard des DTS adimensionnalisées des étés 2013 et 2015 où celui de 2015 met en évidence un temps de première détection du traceur plus long ($\phi = 0, 28$ au lieu de $\phi = 0, 05$ en 2013) et un pic moins important ($E(\phi) = 4$ au lieu de $E(\phi) = 13$ en 2013). D'autres mesures seraient à réaliser en périodes estivales pour confirmer ce dernier point.

1.5 Conclusion du chapitre

Usuellement les temps de passage des eaux dans les ouvrages hydrauliques sont évalués en faisant le rapport entre le volume en eau du bassin et le débit y transitant. Nous avons pu constater que cette approche sur-estime les TSM réels des eaux en occultant la présence de : volumes morts, courts-circuits hydrauliques, chemins préférentiels, etc. Le traitement statistique des études de traçage à la SRB sur les trois sites d'étude et à différents moments, a permis de caractériser les modèles d'écoulement et d'apprécier les effets du vieillissement et de la saisonnalité sur les régimes d'écoulement. La présence plus ou moins importante de volumes morts est l'une des cause de ces effets et est due à la présence de (i) boues déposées dans le fond de l'ouvrage, (ii) eaux stagnantes qui n'ont pas, ou peu, d'échanges avec l'écoulement et (iii) au développement de la végétation dans les ouvrages. Ces volumes morts ont pour conséquences la présence de chemins préférentiels d'écoulement qui conduisent à des courts-circuits hydrauliques. De nombreux mécanismes participant à la dépollution des eaux sont fonction des TSM réels, ce qui implique la nécessité de connaitre et de caractériser finement ces derniers afin d'interpréter rigoureusement les performances d'abattement des polluants. Aussi, cette approche a considéré la ZRV comme une « boite noire » et n'a pas permis de connaître la localisation des volumes morts, des régimes d'écoulement et des chemins préférentiels. Des outils comme la modélisation 3D peuvent répondre à ces questions mais ils n'ont pas été menés à terme lors de ces travaux.

Aussi, celle de type « Mare » a été soumise au vieillissement dû à l'augmentation des volumes morts année après année, alors que celle du type « Noue » a été plus sensible à l'effet des saisons. Par ailleurs, lors de la dernière campagne de traçage, en automne 2015, nous avons observé que la ZRV de Falkwiller a eu des modèles d'écoulement plus caractérisés par des régimes d'écoulement plus proches d'une noues que d'une mare. Ceci est la conséquence du vieillissement de la ZRV qui est ici extrême à la vue du comblement général de l'ouvrage. Pour revenir aux régimes d'écoulement initiaux afin de favoriser de meilleurs capacités d'abattement, un curage de la totalité de l'ouvrage est recommandé. Des mesures régulières des modèles d'écoulement, ou à minima des hauteurs de boue, permettront de mesurer l'effet du vieillissement de la ZRV et de prévenir tout comblement.

Enfin, la comparaison des DTS adimensionnalisées des trois sites met en évidence que les ZRV de type « Fossé végétalisés » ont l'avantage de retarder l'arriver du pic en sortie d'ouvrage (dans le cas d'un polluant par exemple). Cependant, le type « Mare » permet, quant à lui, une réduction de l'intensité du pic, limitant ainsi un potentiel effet de toxicité des substances sur le milieu naturel. Chapitre 2

Travaux préliminaires à la détection de résidus médicamenteux dans les différentes matrices liquides et solides Aux débuts de ces travaux de recherches, la thématique de la recherche des résidus médicamenteux dans des échantillons provenant de Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) était nouvelle pour les équipes de recherche du projet. L'une des toutes premières activités fut de développer les bases de l'ensemble des méthodes de collectes, d'extraction et d'analyses des échantillons. Ces travaux préliminaires ont été effectués par l'équipe encadrante de la présente thèse, moi même ainsi que par deux stagiaires, à savoir :

- Marija Coneck, élève de Master 2, mention Vie et Santé, spécialité Biologie et Valorisation des Plantes qui a effectué son stage de fin d'étude sur le « Développement d'une méthodologie de dosage des médicaments dans l'eau et les plantes à l'aide d'outils de chromatographie et de spectrométrie de masse »,
- Lauriane Renaud, élève de Licence de Physique et Sciences pour l'Ingénieur parcours Physique, qui a effectué un stage volontaire pour travailler sur le « Développement d'un protocole de conditionnement, traitement et analyse des échantillons d'une matrice liquide en vue de dosage de médicaments ».

Ces travaux ont notamment porté sur les méthodologies des :

- prélèvements d'échantillons sur sites;
- étapes de nettoyage de la verrerie;
- extractions des médicaments des matrices liquides et solides d'échantillonnage;
- détections de 41 médicaments par l'Ultra performance liquid chromatography associée à deux spectres de masse (UPLC/MSMS).

Les méthodologies d'extractions et d'analyses sont basées sur [290]. De plus, du fait que les gammes étalons n'ont pas été développées lors de ces stages et que la sensibilité de détection en UPLC-MSMS des molécules est propre à leur chimie, aucune approche quantitative n'a été faite dans ces travaux.

Bien que faits avant le début de cette thèse, je vous propose néanmoins d'aborder synthétiquement dans ce chapitre les résultats de ces travaux. Ces derniers ont servi de base pour l'ensemble du développement méthodologique concernant la problématique de la recherche des résidus pharmaceutiques dans l'environnement et sont précédemment décrits dans la partie III à partir du chapitre 2 page 97.

2.1 Extraction des médicaments

2.1.1 Échantillons testés

Dans un premier temps, les échantillons testés furent des mélanges des standards des substances pures de médicaments. Leur concentration était de 0,5 μ g.L⁻¹ dans de l'eau pure acidifiée à 0,1 % avec de l'acide acétique. Cette étape a permis de valider en condition de laboratoire, les méthodes d'analyses développées et présentées dans la partie 2.2 page 153.

Par la suite, les méthodes d'extractions et d'analyses ont été testées avec des échantillons collectés sur différents sites en conditions réelles de fonctionnement :

- STEU de Erckarstwiller (Bas-Rhin) de 500 Equivalent Habitant (EH) de type Filtre Planté de Roseaux à deux étages à écoulement vertical (FPRvv) : prélèvements ponctuels d'eau en entrée puis en sortie de station ainsi que des plants entiers de roseaux (feuilles, tiges et racines) et des vers de terres du premier étage de traitement;
- STEU de Rosheim (Bas-Rhin) de 11 000 EH et de type boue activée : prélèvements ponctuels d'eau en entrée puis en sortie de station;
- Nouvel Hôpital Civil (NHC) de Strasbourg (Bas-Rhin) de 1 088 places : prélèvement ponctuel d'eau en bout de réseau de collecte des eaux usées hospitalières.

Les échantillons liquides ont été conservés en chambre froide à 4 °C alors que les solides furent congelés à -80 °C jusqu'au jour de leur conditionnement.

2.1.2 Lavage de la verrerie

Toute la verrerie mise en œuvre dans ces travaux préliminaires a été lavée via une méthodologie spécifique et développée pour la réalisation de l'ensemble de ces travaux. Cette dernière a été détaillée dans le chapitre 1 à partir de la page 313.

2.1.3 Conditionnement des échantillons

Avant l'extraction des médicaments, les échantillons ont été conditionnés. Cette étape fut indispensable pour s'assurer de la reproductibilité des méthodologies ainsi que de la représentativité des résultats en contrôlant la qualité et la quantité des échantillons avant extraction. **Matrices liquides :** Les échantillons concernés correspondaient aux eaux des STEU et du CHU. Pour chacun d'entre d'eux, les extractions des médicaments furent réalisées de la façon suivante :

- 1. centrifugation à 13 000 rpm, à 4°C pendant 1 h. Le surnageant a été collecté;
- 2. filtration du surnageant à travers un filtre Miracloth à 22-25 μ m;
- 3. filtration à 0,45 μ m avant analyse;
- 4. acidification à 0,1 % avec de l'acide acétique.

Les solutions obtenues furent exemptes de toutes Matières En Suspension (MES) afin de ne pas obstruer les capillaires de l'UPLC-MSMS. Il est à noter que ce conditionnement ne permet de connaître que la quantité de polluant contenue dans la phase dissoute de l'échantillon et non celle qui aurait pu être adsorbée sur les MES (car retenues sur les filtres). Pour connaître la composition des MES en médicament, il aurait été possible de considérer les filtres comme des échantillons de type solide et de les conditionner comme tels. L'étape suivante consistait à l'extraction des médicaments contenus dans ces solutions.

Matrices solides : Ces échantillons regroupaient les tiges, les feuilles et les racines des roseaux collectés à Erckarstwiller ainsi que les vers de terre. L'extraction des médicaments a été basée sur le protocole décrit par Migliore et al. (2003) et fut réalisée en suivants les étapes suivantes :

- 1. les échantillons solides ont été broyés dans de l'azote liquide puis lyophilisés. Les vers de terre ont, quant à eux, étés seulement broyés dans l'azote liquide;
- les poudres ont été mises en macération dans 1 L de solvant organique (tableau 2.1 page 152). Ces solutions ont toutes été acidifiées avec 1 % d'acide acétique et placées sous agitation pendant 24 h en chambre froide;
- 3. les surnageants ont été filtrés via un filtre Miracloth à 22-25 μ m à 4 °C;
- 4. les filtrats ont été filtrés à $0,45 \ \mu m$ avant analyse;
- 5. les solutions ont été acidifiées à 0,1 % avec de l'acide acétique.

Les solvants d'extraction testés furent : l'acétonitrile, l'éthanol, le chloroforme et un tampon phosphate pour les vers de terre (tableau 2.1 page 2.1). L'étape suivante consistait à l'extraction des médicaments de ces solutions.

2.1.4 Extraction des médicaments

Les substances médicamenteuses ont été extraites via des cartouches Solid Phase Extraction (SPE) comme renseigné dans le chapitre 1 à partir de la page 94. Pour les matrices liquides les cartouches utilisées furent les cartouches C18 et HLB (60 mg et 1 g) alors que pour les matrices solides elles étaient de type silica (1 g). Les piégeages sur cartouche ont été réalisés deux fois successives sur le même échantillon, L'objectif était de connaître s'il y avait des molécules non retenues lors de la première filtration sur les cartouches (tableau 2.1 page 152).

La figure 2.1 page 152 synthétise la mise en œuvre des cartouches C18 et HLB. Conformément aux recommandations des fournisseurs, ces dernières ont été, tout d'abord, activées puis après passage de l'échantillon, elles ont été rincées puis éluées. Pour les cartouches de phase normale, les étapes furent les mêmes à la différence des solvants utilisés :

- 1. activées avec 5 mL d'éthanol (100 %),
- 2. après passage de l'échantillon, elles ont été rincées avec trois fois 2 mL d'éthanol/H2O (95 : 5 v/v) puis une fois 1 mL d'eau distillée ,
- 3. éluées avec deux fois 2 mL d'éthanol / H2O (20 : 80 v/v) puis une fois 2 mL d'eau distillée.

Les élutions des différentes cartouches furent ramenées à sec par sublimation. Les échantillons secs ont ensuite été solubilisés dans 500 μ L de mélange d'eau/méthanol (50 :50 v/v) pour être analysés en UPLC-MSMS.



Figure 2.1 – Protocole d'extraction des médicaments par cartouche SPE.

Matrice	Echantillon	Catouche utilisée	Solvant d'extraction
Liquide	Erckarstwiller STEU - Effluent sortie	C18 – HLB	/
Liquide	Erckarstwiller STEU - Effluent entré	C18 – HLB	/
Liquide	Mixte médicament	C18 - HLB	/
Liquide	Nouvel Hopital Civil	C18 - HLB	/
Liquide	Rosheim STEU - Effluent sortie	C18 - HLB	/
Liquide	Rosheim STEU - Effluent entré	C18 - HLB	/
Liquide	Erckarstwiller STEU - Effluent entré	C18 – HLB 1g	/
Liquide	Mixte médicament	C18 - HLB	Eau distillée
Liquide	Mixte médicament	SiO	Eau distillée
Solide	Erckarstwiller STEU - Feuilles	C18 - HLB	Acétonitrile / Chloroforme
Solide	Erckarstwiller STEU - Racines	C18 - HLB	Chloroforme
Solide	Erckarstwiller STEU - Feuilles	C18 - HLB	Ethanol / Chloroforme
Solide	Erckarstwiller STEU - Vers de terre	C18 – HLB 1g	Tampon Phosphate
Solide	Erckarstwiller STEU - Roseaux	SiO	Acétonitrile
Solide	Erckarstwiller STEU - Vers de terre	SiO	Ethanol
Solide	Erckarstwiller STEU - Racine	SiO	Ethanol

 $\label{eq:tableau} {\rm Tableau} \ 2.1 - {\rm Synthèse} \ {\rm des} \ {\rm tests} \ {\rm d'extractions} \ {\rm des} \ {\rm médicaments} \ {\rm réalisés} \ {\rm lors} \ {\rm des} \ {\rm travaux} \ {\rm préliminaires}.$

2.2 Analyse des médicaments

2.2.1 Choix des médicaments

Les médicaments recherchées dans ces travaux correspondent à la première moitié de la liste des 81 substances recherches dans cette thèse. Voir tableau 2.2 ci-après pour la liste des médicaments concernés par ces travaux ainsi que la partie 2.1 page 98 pour la liste des 81 substances du projet de recherche.

Médicament	N° CAS	Classe thérapeutique
Allopurinol	315-30-0	Hypo-uricémiant
$17-\alpha$ -Ethynylestradiol	57-63-6	Contraceptif hormonal
Amoxicillin	26787-78-0	Antibiotique
Ampicillin	69-53-4	Antibiotique
Antorvastatine	134523-00-5	Hypolipémiant
Aténolol	29122-68-7	Antiarythmique / Antihypertenseur / TTT insuf-
		fisance coronarienne
$17-\beta$ -Estradiol	50-28-2	Hormones
Bézafibrate	41859-67-0	Hypolipémiant
Bisoprolol	66722-44-9	Antihypertenseur / TTT insuffisance coronarienne
Caféine	58-08-2	Psychostimulant / Antimigraineux
Carbamazépine	298-46-4	Antiépileptique / Normothymique / Antalgique
Cefpodoxine	82619-04-3	Antibiotique
Clindamycin	18323-44-9	Antibiotique
Clotrimazol	23593-75-1	Antifongique
Codéine	76-57-3	Antalgique / Antitussif
Cyclophosphamide	50-18-0	Antinéoplasique / Immunosuppresseur
Desloratadine	100643-71-8	Antihistaminique
Diclofénac	15307-86-5	Anti-inflammatoire
Dompéridone	57808-66-9	Antiémétique
Doxepin	1668-19-5	Antidépresseur
Doxycycline	564-25-0	Antibiotique
Erythromycin	114-07-8	Antibiotique
Esomeprazole	161796-78-7	Antisécrétoire gastrique / Antiulcéreux
Estriol	50-27-1	Hormone stéroïde
Fénofibrate	49562-28-9	Hypolipémiant
Fénoprofen	34597-40-5	Anti-inflammatoire / Antalgique / Antipyrétique
Fluoxetine	54910-89-3	Antidépresseur
Furosemide	54-31-9	Diurétique / Antihypertenseur
Gemfibrozil	25812-30-0	Hypolipémiant
Ibuprofène	15687-27-1	Antalgique / Anti-inflammatoire
Indomethacin	53-86-1	Anti-inflammatoire
Kétoproféne	22071-15-4	Antalgique / Anti-inflammatoire
L-Thyroxine	51-48-9	Hormone thyroïdienne
Lincomycin	154-21-2	Antibiotique
Losartan	114798-26-4	Antihypertenseur
Méfénamique acide	61-68-7	Antalgique / Anti-inflammatoire
Opium	8008-60-4	Antalgique
Paracétamol	103-90-2	Antalgique

Tableau 2.2 – Liste des médicaments recherchés dans les travaux préliminaires

2.2.2 Méthode de détection des médicaments

La méthodologie de détection des substances médicamenteuses via l'UPLC-MSMS ici employée, est décrite dans le chapitre 2 à partir de la page 103. Dans ces travaux préliminaires, deux jeux de solvants vecteurs ont été testés lors de l'analyse en UPLC-MSMS à savoir : méthanol/formiate d'ammonium et acétonitrile/acétate d'ammonium.

L'approche fut qualitative et a permis de comparer le nombre et l'air des médicaments entre les différentes expérimentations. La chlorhexidine ainsi que le chlolécalciférol ont été retirés de la liste car le premier présentait un temps de rétention sur la colonne excédents les 10 min (donc trop important) et le deuxième était peu détecté suite à une faible capacité à être ioniser.

Les méthodes de détection ont été regroupées dans des Multiple Reaction Monitoring (MRM) de 10 minutes.

2.3 Résultats

Les résultats d'analyses des éluats des cartouches SPE de la première puis de la seconde filtration sont présentés respectivement dans les tableaux 2.3 page 155 et 2.4 page 155.

2.3.1 Méthodologies

Choix de la colonne pour la chromatographie : Celle utilisée pour l'analyse en UPLC-MSMS fut de type HSST3 de phase inverse (voir partie 2.2.2 à partir de la page 102). Pour rappel, le rôle de la colonne est de séparer les molécules, en fonction de leur affinité avec la chimie interne de la colonne, pour être analysées séparément via les spectrométres de masse. Les premiers résultats ont mis en évidence que l'ensemble des médicaments contenus dans les échantillons des mélanges de substances pures étaient retenu par la colonne. Le choix du type HSST3 s'est donc avéré judicieux et fut gardé pour la suite des travaux.

Choix des cartouches : Les solutions des mélanges des standards de médicaments ont été filtrées via des cartouches dites de phase normale (SIO_4) et de phase inverse (C18 et HLB). Les résultats d'analyse ont permis de confirmer que toutes les substances recherchées étaient bien retenues par l'association en série des cartouches de phase inverse ainsi que par la cartouche de phase normale. De plus, grâce à la complémentarité des chimies différentes des cartouches C18 et HLB leurs mises en œuvre en série lors des filtrations a permis la capture d'une plus grande diversité chimique de molécules.

Choix des solvants vecteurs : Les analyses des solutions du mélange de médicaments furent réalisées en utilisant les deux jeux de solvants : méthanol/formiate d'ammonium & acétonitrile/acétate d'ammonium. La comparaison des airs des chromatogrammes (ionisation négative et/ou positive) pour chaque médicament recherché a mis en évidence que le couple méthanol/formiate d'ammonium permettait une meilleure détection.

Stratégie d'élution des cartouches : Comme décrit dans la partie 2.1.4 page 151, les cartouches ont été rincées puis éluées avec différents jeux de solvants et avec une élution par tubes. Ainsi chaque passage de solvant a pu être analysé séparément Les résultats ont mis en évidence que lors du rinçage, quelques médicaments se décrochaient (comme le 17 β -estradiol ou le gemfibrozil par exemple) et auraient étés, en temps normal, perdus car non analysés. A noter toutefois, que ces molécules étaient encore présentes dans les cartouches, au vu des élutions qui ont précédés, ce qui permet d'avancer que qualitativement l'information de la présence ou non de la molécule n'aurait pas été perdue. Aussi, les trois élutions de 2 mL chacune permettaient dans le cas des cartouches C18 et de silice d'extraire tous les médicaments. En revanche, pour la cartouche HLB des médicaments étaient encore détectés dans la dernière élution, laissant à penser que toutes les molécules recherchées n'étaient pas extraites via les solvants.

Suite à ces travaux préliminaires, les étapes de rinçage ont été supprimées et les volumes des solvants pour l'élution des cartouches furent portés à 10 mL.

Echantillon	Solvant	C18 (60 g)	HLB (60 g)	HLB $(1 g)$	SIO $(1 g)$
	macération				
Erckarstwiller	/	8	2	ABS	ABS
Entrée STEU					
Erckarstwiller	/	8	3	ABS	ABS
Sortie STEU					
NHC	/	7	8	ABS	ABS
Rosheim	/	14	11	ABS	ABS
Erckarstwiller	Ethanol	3	2	ABS	10
Feuille					
Erckarstwiller	Acétonitrile	ABS	ABS	ABS	14
Feuille					
Erckarstwiller	Cholorophorme	6	3	ABS	ABS
Feuille					
Erckarstwiller	Cholorophorme	ABS	ABS	ABS	ABS
Feuille					
Erckarstwiller	Cholorophorme	4	4	ABS	ABS
Racine					
Erckarstwiller	Ethanol	ABS	ABS	ABS	11
Racine					
Erckarstwiller	Ethanol	4	ABS	ABS	2
Vers De Terre					
Erckarstwiller	Tampon	ABS	ABS	2	ABS
Vers De Terre	phosphate				

Tableau 2.3 – Nombre de médicaments contenus dans les matrices liquides et solides via différents solvants après la première filtration sur cartouche, avec ABS : absense de données et avec NHC : Nouvel Hôpital Civil.

Echantillon	Solvant	C18 (60 g)	HLB (60 g)	HLB $(1 g)$	SIO (1 g)
	macération				
Erckarstwiller	/	2	2	ABS	ABS
Entrée STEU					
Erckarstwiller	/	2	2	ABS	ABS
Sortie STEU					
NHC	/	8	ABS	ABS	ABS
RSE	/	5	4	ABS	ABS
Erckarstwiller	Ethanol	ABS	ABS	ABS	14
Feuille					
Erckarstwiller	Acétonitrile	ABS	ABS	ABS	14
Feuille					
Erckarstwiller	Cholorophorme	2	2	ABS	ABS
Feuille					
Erckarstwiller	Cholorophorme	2	5	ABS	ABS
Feuille					
Erckarstwiller	Cholorophorme	2	2	ABS	ABS
Racine					
Erckarstwiller	Ethanol	ABS	ABS	ABS	2
Racine					
Erckarstwiller	Ethanol	ABS	ABS	ABS	3
Vers De Terre					
Erckarstwiller	Tampon	2	ABS	2	ABS
Vers De Terre	phosphate				

Tableau 2.4 – Nombre de médicaments contenus dans les matrices liquides et solides via différents solvants après la seconde filtration sur cartouche, avec ABS : absense de données et NHC : Nouvel Hôpital Civil.

2.3.2 Matrices liquides

La première observation fût de constater que dans tous les échantillons liquides, des médicaments ont été détectés. De plus, contrairement à nos attentes le NHC n'était pas le site présentant la plus grande variété de médicaments recherchés mais la STEU de Rosheim.

Ensuite, on a remarqué que l'association en série de la cartouche C18 puis de la HLB a permis d'extraire entre 10 et 25 médicaments lors de la première filtration des échantillons liquides. En gardant la même configuration, la présence de composés médicamenteux lors de la seconde filtration a mis en évidence que soit :

- les cartouches SPE de 60 mg étaient sous dimensionnées par rapport à la charge de micro polluants à extraire et contenue dans les échantillons;
- les volumes d'échantillonnage, qui étaient de 1 L, étaient trop importants.

Au vu de la contrainte de temps nécessaire pour filtrer 1 L d'échantillon (soit une dizaine d'heures), le choix a été fait pour le projet de recherche de :

- réduire les volumes d'échantillonnage à 100 mL pour les eaux brutes et à 200 mL pour les eaux de sortie de la STEU et de la ZRV en fonction de la quantité de médicaments attendue;
- ne faire plus qu'une filtration suite à l'augmentation des capacités des cartouches SPE.

2.3.3 Matrices solides

Pour les échantillons solides, les résultats ont mis en évidence la présence de composés médicamenteux dans tous les compartiments échantillonnés : entre 5 et 12 en fonction de l'échantillon, du solvant pour la macération et de la cartouche SPE utilisée.

Si l'attention est portée sur les feuilles d'Erckarstwiller qui ont macéré dans l'éthanol, on constate qu'entre les cartouches de phase inverse et la normale, la dernière a permis de retenir plus de médicaments : 12 contre 5. Les cartouches de phase normale sont plus efficaces pour extraire les molécules d'intérêt à partir de solvants organiques que celles en phase inverse. L'utilisation de cartouches de phase normale lors d'extraction via des solvants organiques a été gardée pour la suite du projet.

De plus, si on compare maintenant les solvants utilisés sur les échantillons des feuilles, on observe que l'acétonitrile a permis d'extraire plus de médicaments : 14 contre 10 avec l'éthanol. L'acétonitrile a été utilisée pour l'extraction des médicaments contenus dans les matrices solides pour la suite du projet de recherche.

2.4 Mise en application des méthodologies

2.4.1 Occurrence and distribution of 83 pharmaceuticals in water, sediments, invertebrate and plants in a constructed Wetland ecosystem

En reprenant la méthodologie précédemment obtenue, nous avons étudié la distribution des résidus médicamenteux dans les eaux d'entrée et de sortie de la ZRV de Lutter ainsi que leur distribution dans : cinq plantes, 1 échantillon de boue composite et des escargots d'eau (*Radix Balthica*). Ces travaux ont été valorisés par une publication scientifique intitulée « Occurrence and distribution of 83 pharmaceuticals in water, sediments, invertebrate and plants in a constructed Wetland ecosystem ». Cette dernière est en cours de révision suite au retour du journal *Science of the Total Environment* et a été intégrée ci-après.

Development of an analytical methodology for screening 83 pharmaceuticals in different compartments of a constructed wetland ecosystem

Maximilien Nuel^{a, b}, Julien Delecolle^a, Julie Zumsteg^a, Thuy Thanh Truong^a, Franck Pinot^c, Paul Bois^b, Julien Laurent^b, Adrien Wanko^b, Dimitri Heintz^{a,*}

^a Plant Imaging & Mass Spectrometry, PIMS. Institut de Biologie Moléculaire de Plantes (IBMP) du CNRS, UPR 2357, 12 rue du Général Zimmer, F-67084 Strasbourg, France. Université de Strasbourg.

^b Département mécanique des fluides et rhéologie, ICUBE Laboratoire des sciences de l'ingénieur, de l'informatique et de l'imagerie - UNISTRA/CNRS/ENGEES/INSA - 2 rue Boussingault 67000 STRASBOURG, France.

^c Département réseaux métaboliques, Institut de Biologie Moléculaire de Plantes (IBMP) du CNRS, UPR 2357, 12 rue du Général Zimmer, F-67084 Strasbourg, France. Université de Strasbourg.

*Corresponding author: <u>dimitri.heintz@ibmp-cnrs.unistra.fr</u>

Maximilien Nuel (<u>mnuel@engees.eu</u>)

Julien Delecolle (julien.delecolle2@etu.unistra.fr)

Thuy Thanh Truong (<u>tthuythanh@hotmail.fr</u>)

Julie Zumsteg (julie.vogel@ibmp-cnrs.unistra.fr)

Franck Pinot (franck.pinot@ibmp-cnrs.unistra.fr)

Paul Bois (p.bois@unistra.fr)

Julien Laurent (julien.laurent@icube.unistra.fr),

Adrien Wanko (wanko@unistra.fr)

Dimitri Heintz (dimitri.heintz@ibmp-cnrs.unistra.fr)

1

GRAPHICAL ABSTRACT

Screening of 83 pharmaceuticals in wetland ecosystem compartments

Wastewater treatment plant



ABSTRACT

Surface Flow Treatment Wetlands (SFTWs) at the outlet of Wastewater Treatment Plants (WWTPs) are commonly found in small municipalities. However, little is known about the role of SFTWs in complementary pollutant mitigation of emerging contaminants. To that purpose, we developed an analytical methodology to study the whole wetland ecosystem. We made a screen of 83 pharmaceuticals belonging to major classes of drugs using ultra performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry. We identified 28 pharmaceuticals in the influent water of the vertical flow constructed wetland (VFCW), 21 in the influent water of the SFTW and 18 in effluent water of the SFTW and found a different drug distribution in the liquid matrix of the wetland. For a better understanding of SFTW behaviour, we enlarged the screening to soil sediment, in which 16 pharmaceuticals were identified, and discussed SFTW ageing. The aquatic biota of the SFTW was also monitored to determine the presence of drugs in living organisms. Thus, 11 pharmaceuticals were identified in water snails, and 5 to 17 pharmaceuticals were identified in the five plants investigated in our study for drug screening. The results indicate that plants have different pharmaceutical perception and storage properties. Salix alba was the plant that contained the highest number of drugs. Our study is the first to develop a large-scale pharmaceutical screening that can analyse drugs in different compartments of a constructed wetland.

Keywords

Surface Flow Constructed Wetland; UPLC-MS/MS; Pharmaceuticals; Plants; Sediments; Waste water; invertebrates

Highlights:

- Analytical development allowed for quantification of 83 drugs in an ecosystem wetland
- Drugs were detected in water, sediments, plants, and water snails in a wetland

- Tramadol was the most widely distributed drug in the constructed wetland ecosystem
- *Salix alba* was the plant that contained the highest number of drugs

Nomenclature

BEH: Bridge Ethylene Hybrid; CW: Constructed Wetland System; HLB: Hydrophilic-Lipophilic Balance; HRMS: High resolution mass spectrometry; LC: Liquid Chromatography; LOD: Limit of Detection; MRM: Multi-Reaction Monitoring; MS/MS: Tandem mass spectrometry; PE: People Equivalent; QqQ: Triple quadrupole; R²: Linear correlation coefficient; SIR: Single Ion Recording; SPE: Solid Phase Extraction; SFTW: Surface Flow Treatment Wetland; TTT: Treatment; TW: Treatment Wetland; UPLC: Ultra Performance Liquid Chromatography; VFCW: Vertical Flow Constructed Wetland; WWTP: Wastewater Treatment Plant.

1 1 Introduction

2 The consumption of pharmaceuticals is increasing consistently year after year all over the 3 world. This trend is mainly occurring due to the expanding population and the increased life 4 expectancy of people around the world (Daughton 2003). Since the late 1990s, pharmaceuticals started to attract public attention as emerging aquatic pollutants (Halling-5 6 Sørensen et al. 1998; C G Daughton and Ternes 1999; Gros, Petrović, and Barceló 2006; 7 López-Roldán et al. 2010; da Silva et al. 2011; López-Serna et al. 2013). In fact, after they are 8 excreted from human and animal organisms, these chemicals can persist in the environment 9 and enter the food chain through bioaccumulation and biomagnification (Loganathan et al. 2009; Daughton and Ternes 1999). It is well known that municipal wastewater is a major 10 source of pharmaceuticals entering aquatic environments (Kolpin et al. 2002; Zorita, 11 Martensson, and Mathiasson 2009). Many studies have indicated that elimination of 12 pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants is often incomplete (Ternes 1998; 13 Writer et al. 2013). Thus, year after year, more and more studies have detected 14 15 pharmaceuticals in the environment and determined there are possible toxicological risks to drinking water quality, the development of antibiotic-resistant bacteria, the feminization of 16 17 male fish and toxicity as well as genotoxicity in aquatic organisms (Horii et al. 2007; Batt, Kostich, and Lazorchak 2008). 18

19 At the same time, a new kind of Constructed Wetland (CW) was built to be incorporated 20 adjacent to Wastewater Treatment Plants (WWTP) that receive waters in the small 21 communities of the Rhin-Meuse hydrological basin (North-East of France). These CWs are 22 named Surface Flow Treatment Wetlands (SFTWs), and their role is to act as a 23 complementary pollutant mitigation system for WWTPs dedicated to small communities with 24 less than 2,000 People Equivalent (PE) (Malamaire 2009; Boutin, Iwema, and Lagarrigue 25 2010; Verlicchi and Zambello 2014). The predominant vegetation in SFTWs is composed of 26 local and typical plants that have their roots embedded and anchored in the substrate. A CW is 27 a robust and economic wastewater treatment technology that enables many different kinds of 28 wastewater to be treated in a cost-effective manner.

29 CWs have also been shown to be able to remove a variety of pharmaceuticals and other organic micropollutants from polluted water with promising results (Verlicchi and Zambello, 30 2014). Several processes are involved in the removal of pharmaceuticals in CWs, including 31 plant uptake, photodegradation, hydrolysis and microbial degradation. Plants have been 32 33 shown to play an essential role in the removal of pharmaceuticals from water (Matamoros et 34 al. 2012), and there is also evidence for the direct uptake of pharmaceuticals by several crop 35 plant species (Shenker et al. 2011; Carvalho et al. 2014). In addition to direct uptake, plants 36 may facilitate the removal of pharmaceuticals by the release of root exudates into the rhizosphere (Zhang et al. 2011). Although several studies have documented significant 37 removal of pharmaceuticals in CWs, data on the direct uptake of pharmaceuticals by wetland 38 39 plants are sparse and restricted to a few selected compounds and plant species (Dordio et al.

40 2011; Matamoros *et al.* 2012; D. Q. Zhang *et al.* 2011). Although several studies have 41 documented the significant removal of micropollutants in SFTWs, little is known about their 42 role in complementary pollutant mitigation of emerging contaminants.

43 To the best of our knowledge after consulting the current scientific literature, a study focused 44 on pharmaceutical distribution in water, plants, soil and the global ecosystem of SFTWs has 45 not been done yet. The objective of this study was the assessment of 83 pharmaceuticals in a Vertical Flow Constructed Wetland (VFCW) and SFTW dedicated to small communities. The 46 study considered the complete ecosystem of the SFTW through monitoring of four 47 48 compartments: water, sediments, plants and water snails, which is an animal living in the SFTW. For this study, we developed an analytical method integrating Solid Phase Extraction 49 (SPE) and ultra-high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry 50 (UPLC-MS/MS QqQ). We used different off-line SPE (Solid Phase Extraction) methods and 51 52 adapted them to different SFTW matrices. Tandem SPE combining reverse phase (C18) and Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) were used for water samples, whereas normal phase 53 54 silica-based SPE was used for solid matrices (plants, sediments and animals).

55 **2 Experimental procedures**

56 2.1 Reagents and chemicals

57 In this study, the following reagents and chemical products are used: drug standards (Sigma 58 Aldrich analytical, 99%), Ammonium formate (Fluka analytical, 99%), formic and acetic 59 acids (Fluka analytical, MS grade 98%), methanol, acetonitrile and 2-propanol (Fluka 60 analytical, LCMS Chromasolv R, 99; 9%).

61 2.2 Sampling sites description

The studied SFTW is located in Falkwiller (Alsace, France). The upstream consists of two 62 63 stages of VFCW designed and operated according to French guidelines (Molle et al. 2005). 64 The VFCW receives sewage from 1,450 PE. The SFTW geometric characteristics are 65 summarized and described in Table S1 and Figure 1. It was built in 2009 by excavation, and the depth was variable inside the wetlands. However, at the time of the experiment, the 66 67 bathymetry was modified due to suspended solids that were settling, which essentially came 68 from a VFCW inlet by-pass during storm events. Natural vegetation is present on the banks and heterogeneous in the wet perimeter (Figure 1). The nominal hydraulic residence time is 69 approximately 1 h. 70

Wastewater treatment plant



- 71
- 72 Figure 1: SFTW operational principles in Falkwiller with (I), (II), (III) as well as inlet and
- 73 outlet wastewater treatment plant samples and an outlet Surface Flow Constructed Wetland, a:
- 74 Salix alba, b: Impatiens glandulifera, c: Juncus effusus, d: Iris pseudacorus, e: Ludwigia
- 75 *peploides*, f: *Radix balthica* and g: mud.

76 2.3 Sampling strategy

- 77 The sampling campaign was conducted in September 2015. Water, plants and sediment
- samples were collected as described in **Figure 1**. Because the focus of the paper was the development of a methodology for pharmaceutical assessment in different matrices of the
- 80 SFTW, only one sample collection was needed to demonstrate our methodological concept.
- SFT w, only one sample conection was needed to demonstrate our methodologic

81 2.3.1 Water sampling

VFCW and SFTW influent and effluent samples were collected over 24 hours with automatic samplers (TELEDYNE ISCO, Lincoln, Nebraska) and kept at a cold temperature (between 0 and 3°C) in glass bottles. The samplers were controlled by a flow rate that obtained representative average samples. The minimum sampling frequency was targeted to 150 samples over 24 hours. A single sample corresponded to a volume of 50 mL. Depending on weather and flow patterns, the water samples that were collected represented between seven and fourteen litres per automatic sampler.

89 2.3.2 Plant sampling

- 90 The SFTW vegetation is characterized by natural development of local plants. In addition, 91 vegetation has been subjected to natural evolution since 2009 (no human intervention). For 92 this study, five targeted plant samples were collected: white willow (Salix alba), yellow flag 93 (Iris pseudacorus), soft rush (Juncus effusus), creeping primrose (Ludwigia peploides) and 94 Himalayan balsam (Impatiens glandulifera) (Figure 1). Only the leaves were collected to preserve the plants. These samples were located around the SFTW inlet and near the 95 96 preferential flow, as previously determined by tracer experiments (as described in Laurent et 97 al. 2015; Nuel et al. 2017). Approximately 150 g per variety were cut and kept in a cooler (between 0 and 3°C) during transport. Samples were stored in a freezer (-20°C) before 98
- 99 pharmaceutical extraction and analysis.

100 2.3.3 Sediment sampling

101 The SFTW has been used since 2009 and presented substantial mud thickness due to age 102 (Nuel *et al.* 2017). SFTW is the last step before treated wastewater or sewage is discharged 103 into the receiving water body. Between 10 and 50 cm of mud was observed at the bottom of 104 the SFTW. Three samples of superficial mud from SFTW influent, middle and effluent were 105 pooled and provided a composite mud sample of approximately 100 g (**Figure 1**) that was 106 kept in a cooler (between 0 and 3°C) during transport and frozen at -80°C until 107 pharmaceutical analysis.

108 2.3.4 Water snails

Twenty-five water snails (*Radix balthica*) (27.49 g) were collected on the SFTW banks on the same day as the other samples were collected (water, plants, sediments). After collection, the snails were rapidly rinsed with tap water and deposited on water absorbent to remove residual water. They were kept in a cooler (between 0 and 3°C) during transport and stored at -80°C.

113 **2.4 Sample preparation: Drug extraction and concentration**

114 2.4.1 Water analysis using tandem reverse phase-SPE

115 Pharmaceuticals and other drugs, as well as emergent contaminants present in the collected 116 VFCW influent (100 mL), SFTW influent and effluent (both 200 mL) (Figure 1), were filtered with glass fibres of 1.22 µm and 0.45 µm. Then, they were concentrated using a 117 tandem SPE C18 and HLB (1 g) cartridge system (Imchem-Waters, Versailles, France). Each 118 119 cartridge was previously activated using 5 mL of methanol and equilibrated with 10 mL H₂0: 120 0.5% (v: v) acetic acid. The activated cartridges were mounted in tandem, and a pumping 121 system was made with a manifold (Figure 2). After all the water flowed through the system, the cartridges were eluted in glass vials with 10 mL of methanol. Then, the samples were 122 123 dried completely using a speed-vac (Savant Thermo Scientific, Villebon sur Yvette, France) 124 and stored at -80°C until mass spectrometry analysis.

125 2.4.2 Plant analysis using normal phase SPE

- 126 Different plant tissues (150 g fresh weight) were lyophilized. Then, 20 g dry weight were 127 weighed and ground with Tissue Lyser I (QIAGEN, Courtaboeuf, France). Powder from the 128 20-g equivalent was solubilized in 1 L acetonitrile with 0.5% formic acid (v: v) under gentle 129 mixing for 24 h at 4°C. The supernatant was harvested and filtered with glass fibre at 1.22 130 um. Then, samples were concentrated using an SPE SiO₂ cartridge system (Imchem-Waters, 131 Versailles, France). The cartridge was previously activated using 5 mL of methanol and then 132 equilibrated with 10 mL of a methanol:water mixture (95:05 v:v) and 0.5% (v:v) acetic acid. 133 The activated cartridge was mounted, and a pumping system was made with a manifold 134 (Figure 2). After all the water flowed through the system, the cartridges were eluted in glass 135 vials with 10 mL of methanol:water (20:80 v:v). Then, the samples were dried using a speed 136 vac (Savant Thermo Scientific, Villebon sur Yvette, France) and stored at -80°C until mass
- 137 spectrometry analysis.

138 2.4.3 Soil analysis using normal phase SPE

139 Drained sludge (100 g) was macerated in 1 L of acetonitrile with 0.5% formic acid for 24 h at 140 4° C. Then, the solution was filtered at 1.22 μ m. Pharmaceutical compounds were taken out of 141 the filtrated solution thanks to normal phase SPE, as previously described (2.5.2 Plants, using

142 normal phase SPE).

143 2.4.4 Water snail analysis using normal phase SPE

144 Water snails were ground with Tissue Lyser I (QIAGEN, Courtaboeuf, France), and then the

- 145 powder was solubilized in 1 L acetonitrile with 0.5% formic acid under gentle mixing during
- 146 24 h at 4°C. The supernatant was harvested and filtered with glass fibre at 0.22 μ m. Then,
- 147 samples were concentrated using a SPE SiO_2 cartridge system (Imchem-Waters, Versailles,
- 148 France) as previously described (2.5.2 Plants, using normal phase SPE).



149

Figure 2: Experimental design based on tandem SPE cartridges chromatography for drugs
 and micro-pollutant extraction and concentration with SPE: Solid Phase Extraction and HLB:
 Hydrophilia Linophilia Palance

152 Hydrophilic-Lipophilic Balance.

153 2.5 Sample analysis through chromatography and mass spectrometry

154 2.5.1 Sample conditioning

Each plant, soil, water and snail sample after SPE extraction was dried in a vacuum concentrator without heating and stored at -80°C. For the analyses, samples were solubilized in 400 μ L of ultrapure water:methanol mixture (90:10 v:v). After gentle vortexing for 12 h in a cold room, the samples were centrifuged approximately 45 min at 16,000 rpm. Finally, 300 μ L of the remaining supernatant were used for UPLC-MS/MS drug identification and quantification.

161 2.5.2 UPLC-MSMS analysis

162 The identification and characterization of drugs from different samples were performed using 163 a Quattro Premier XE (Waters) mass spectrometer equipped with an electrospray ionization 164 source and coupled to an Acquity UPLC system (Waters). Chromatographic separation was 165 achieved using a Bridge Ethylene Hybrid (BEH) HSST3 C18 column (2.1×100 mm, 1.8μ m; 166 Waters) coupled to an Acquity UPLC HSS T3 C18 pre-column (2.1×5 mm, 1.8μ m). The 167 mobile phase consisted of 99% water, 10 mM ammonium formate, 0.1% formic acid (Solvent 168 A) and 100% methanol (Solvent B). The run started by 2 min of 95% A, then a linear gradient 169 was applied to reach 100% B in 5 min, and 100% B was maintained for 2 min; then, returning 170 to initial conditions (95% A) was achieved in 0.3 min and maintained for equilibration for 171 1.30 min. The total run time was 10 min. The column was operated at 35°C with a flow rate 172 of 0.4 mL/min (sample injection volume of 5 µL). Nitrogen was generated from pressurized 173 air in a N2G nitrogen generator (Zefiro 35LC-MS FDGS, Evry, France) and was used as a 174 drying and nebulizing gas. The nebulizer gas flow was set to approximately 50 L/h, and the 175 desolvation gas flow was set to 900 L/h. The interface temperature was set to 400°C, and the 176 source temperature was set to 135°C. The capillary voltage was set to 3.4 kV. The cone 177 voltages and the ionization modes (positive or negative) were optimized for each drug standard. Low-mass and high-mass resolution were 15 for both mass analysers, ion energies 1 178 179 and 2 were 0.5 V, the entrance and exit potential were 2 and 1 V, and the detector (multiplier) 180 gain was 650 V.

181 2.5.3 Detection of selected pharmaceuticals

The studied drugs are listed in Table 1. All the drug stock solutions were stored at -80°C at 182 183 10 mg/mL in a water/methanol mixture (90:10 v: v) solution. For chromatography retention 184 time determination, MS scan, Single Ion Recording (SIR) mode, MS/MS daughter scan and 185 Multiple Reactions Monitoring (MRM) transition determination, all the standards were 186 diluted with methanol to 10 µg/mL. For quantification, standard curves were made at different 187 concentrations (from 0.01 ng/mL to 10 µg/mL) and injected in triplicate and analysed at the MRM level. Standard drug molecules were first analysed in full-scan mode (m/z 50-1000) for 188 189 the best ionization mode and parent ion m/z determinations. The selected ion recording MS 190 mode was used to optimize parent mass cone voltage for each drug. Drug fragmentation was 191 performed by collision-induced dissociation with argon using a daughter scan. The collision 192 energy was optimized for each drug. MRM, MS/MS mode, was used based on the selection of 193 the most abundant ions. For qualitative and quantitative analysis of each drug (Table S2), 194 MRM transitions of Ro 48-8071(CAS number: 161582-11-2) was used with the following 195 transitions (m/z 448> 183) as an external standard.

196 2.6 Quantitative analysis of selected pharmaceuticals

197 2.6.1 Standard ranges

198 Each drug compound previously detected in a sample was quantified using standard ranges. 199 The standard molecules were diluted by one-tenth from 1 μ g/L to 10 mg/L in an ultrapure 200 water:methanol mixture (90:10 v:v). Then, each dilution was injected three times starting

9

- 201 from the weakest concentration to the highest. The standard range coefficients were obtained
- by linear correlation between peak area and drug concentration, and R^2 was higher than 96%.
- Furthermore, as previously described, RO 48-8071 was used as an external standard and was
- 204 injected at 10 µg/L. Finally, standard range coefficients were divided by RO 48-8071 peak
- area to consider UPLC-MS/MS sensibility variation (**Figure 3**).

206 2.6.2 Determination of drug concentration

- 207 Drug concentrations were obtained using standard range coefficient and drug peak areas 208 divided by the RO 48-8071 peak area. Thus, UPLC-MS/MS sensitivity differences between
- 209 the establishment of standard ranges and the sample analyses were considered. Then, drug
- 210 quantity injected for the UPLC-MS/MS was determined and extrapolated to initial sample
- 211 quantities (volume for liquid and mass for solid samples).

Table 1: Pharmaceuticals compound associated with their CAS number and therapeutic function (crossed lists of ATC and pharmacology classification) analysed by UPLC-MS/MS in waste water, soil, five plants and water snails collected in Falkwiller SFTW.

Compound	CAS number	Therapeutic class	Compound	CAS number	Therapeutic class
Acetylsalicyclic acid	50-78-2	Analgesic / Antiplatelet / Antipyretic	L Thyroxine	51-48-9	Thyroid hormones
Allopurinol	315-30-0	Antigout Agent	Lamotrigine	84057-84-1	Anticonvulsant / Antiepileptic
Alpha ethinylestradiol	57-63-6	Hormonal contraceptive	Levetiracetam	102767-28-2	Antiepileptic
Amitriptyline	50-48-6	Antidepressant	Lincomycin	154-21-2	Antibiotic
Amoxicillin	26787-78-0	Antibiotic	Losartan	114798-26-4	Antidepressant
Ampicillin	69-53-4	Antibiotic	Mefenamic acid	61-68-7	Anti-inflammatory / Painkiller
Antipyrine	60-80-0	Anti-inflammatory	Metoprolol	37350-58-6	Antidepressant / Anti-headache / TTT Coronary insufficiency
Atorvastatin	134523-00-5	Hypolipidaemic	Mirtazapine	61337-67-5	Antidepressant
Atenolol	29122-68-7	Antiarrhythmic / Antidepressant / TTT Coronary insufficiency	Nadolol	42200-33-9	Antiarrhythmic / Antidepressant / TTT Coronary insufficiency
Beta oestradiol	50-28-2	Hormone	Naproxen	22204-53-1	Anti-inflammatory / Painkiller
Bezafibrate	41859-67-0	Hypolipidaemic	Nefopam	23327-57-3	Analgesic
Bisoprolol	66722-44-9	Antidepressant / TTT Coronary insufficiency	Norfluoxetine	126924-38-7	Antidepressant
Caffeine	58-08-2	Anti-headache / Psychostimulant	Ofloxacin	82419-36-1	Antibiotic
Candesartan	139481-59-7	Antidepressant / TTT Coronary insufficiency	Omeprazole	73590-58-6	Anti-ulcer / Gastric antisecretory
Carbamazepine	298-46-4	Anticonvulsant / Antiepileptic / Painkiller	Opium	8008-60-4	Painkiller
Carvedilol	72956-09-3	TTT cardiac insufficiency	Oxcarbazepine	28721-07-5	Antiepileptic
Cefpodoxime proxetil	82619-04-3	Antibiotic	Pantoprazole	102625-70-7	Anti-ulcer / Gastric antisecretory
Citalopram	59729-33-8	Antidepressant	Paracetamol	103-90-2	Painkiller
Clindamycin	18323-44-9	Antibiotic	Paroxetine	61869-08-7	Anti-ulcer / Gastric antisecretory
Clofibrate	637-07-0	Hypolipidaemic	Pentoxifylline	6493 05 6	Anti-ischaemic
Clotrimazol	23593-75-1	Antifungal	Phloroglucinol	108-73-6	Antispasmodic

11

Compound	CAS number	Therapeutic class	Compound	CAS number	Therapeutic class
Codeine	76-57-3	Anticough / Painkiller	Pravastatin	81093-37-0	Hypolipidaemic
Cyclophosphamide	50-18-0	Antineoplasic / Immunosuppressant	Prednisolone	50-24-8	Anti-asthma / Anti-inflammatory
Desloratadine	100643-71-8	Antihistamine	Propafenone	34183-22-7	Antiarrhythmic
Diclofenac	15307-86-5	Anti-inflammatory	Propanolol	525-66-6	Antiarrhythmic / Antidepressant / Anti-headache
Domperidone	57808-66-9	Antiemetic	Quetiapine	111974-69-7	Neuroleptics
Doxepin	1668-19-5	Antidepressant	Ramipril	87333-19-5	Cardiovascular
Doxycycline	564-25-0	Antibiotic	RO 48-8071	161582-11-2	External standard
Eprosartan	133040-01-4	Antidepressant	Roxithromycin	80214-83-1	Antibiotic
Erythromycin	114-07-8	Antibiotic	Sertraline	79617-96-2	Antidepressant
Esomeprazole	161796-78-7	Anti-ulcer / Gastric antisecretory	Sildenafil	139755-83-2	TTT erectile dysfunction
Estriol	50-27-1	Steroid hormone	Simvastatin	79902-63-9	Hypolipidaemic
Fenofibrate impurity	49562-28-9	Hypolipidaemic	Sotalol	3930-20-9	Antiarrhythmic
Fenoprofen	34597-40-5	Anti-inflammatory / Antipyretic / Painkiller	Sulfadiazine	68-35-9	Antibiotic
Fluoxetine	54910-89-3	Antidepressant	Sulfamethoxazole	723-46-6	Antibiotic
Furosemide	54-31-9	Antidepressant / Diuretic	Telmisartan	144701-48-4	Antidepressant
Gabapentin	60142-96-3	Antiepileptic / Painkiller	Theophylline	58-55-9	Anti-asthma
Gemfibrozil	25812-30-0	Hypolipidaemic	Topiramate	97240-79-4	Antiepileptic / Anti-headache
Haloperidol	52-86-8	Neuroleptics	Tramadol	27203-92-5	Painkiller
Ibuprofen	15687-27-1	Anti-inflammatory / Painkiller	Trimebutine	39133-31-8	Antispasmodic
Indomethacin	53-86-1	Anti-inflammatory	Trimethoprim	738-70-5	Antibiotic / Anti-parasite
Ketoprofen	22071-15-4	Anti-inflammatory / Painkiller			

214 3 Results and discussion

215 3.1 Liquid chromatography and Solid Phase extraction (SPE)

The chromatography conditions were based on reverse-phase separation under acidic conditions (pH = 3.2) using a BEH HSST3 C18 column (Waters). The mixed retentive characters of HSST3 offer the best separation properties in acidic conditions that cover the largest spectra of separation for drugs, even for polar and apolar molecules (Petrović et al. 2014; Cotton et al. 2016).

221 For liquid samples, off-line SPE was used to concentrate and purify pharmaceuticals before 222 analytical analysis. The most popular chemistry of SPE is the HLB, which is a copolymer of 223 divinyl-benzene and N-vinyl-pyrrolidone that has the characteristics of a hydrophilic and 224 lipophilic balance. These good recovery properties can be considered the first choice in this 225 application area (Buchberger 2011; Robles-Molina et al. 2014). Additionally, compared to 226 other SPE chemistry, HLB has the main advantage for resisting backpressure and therefore 227 can be used on-line coupled to liquid chromatography systems (Cotton et al. 2016). We made 228 retention tests using two popular SPE methods: HLB and C18 (Waters). The results for 229 wastewater samples showed that HLB provided qualitatively better retention of 230 pharmaceuticals than C18 (data not shown). However, when a tandem SPE cartridge system 231 was mounted with C18 first and HLB last (Figure 2), and the corresponding eluate was 232 pooled, there was a better yield than when the cartridges were used individually. This result 233 showed that tandem SPE has better retention and enrichment capacities than individual SPE. 234 One explanation might be a diminution of the matrix effect that is due to the C18 SPE, which might act as a fixator of apolar molecules or macromolecules that were once fixed on the C18 235 236 remain on the cartridge despite methanol elution. This explanation is supported by the fact 237 that after a second elution with isopropanol, large amounts of molecules could be released (data not shown). Thus, it might be possible that C18 SPE acts as a pre-cleaning system that 238 239 favours the retention of lower mass molecules, like pharmaceuticals, with the HLB chemistry.

For solid samples, tandem C18 and HLB cartridges were not appropriate for organic solvents such as acetonitrile. This solvent was used to extract drug compounds from the solid samples, including plants, soils and water snails. After extraction tests on *Phragmites australis* from another municipal VFCW, we chose normal phase cartridges that were SiO2-based. Additionally, the SiO2 cartridge can extract polar molecules from a non-polar solvent.

245 3.2 SFTW as a source of pharmaceuticals

246 3.2.1 Pharmaceutical selection

Eighty-three pharmaceuticals were considered in this study, and they had substantial chemical, structural and functional diversity (**Table 1**). The scope of this paper is to make an inventory of the most abundant pharmaceuticals in the different compartments of the SFTW.

250 3.2.2 Method validation

251 The limits of detection were calculated in triplicate using the 83 drugs as pure standards, and the standard curves obtained for most of the drugs were good with a linearity at different 252 concentrations with a value of $R^2 > 0.96$. However, four had R^2 [0.97; 0.984] and two had R^2 253 [0.96; 0.97]. LOD were very different for each drug, and based on standard drugs, the LOD 254 was 5.10⁻⁴ ng/mL for clindamycin and 3.8 ng/mL for tramadol (Figure 3). The LOD was 255 calculated based on MRM peak intensity of the combined parent ion and daughter ion with a 256 threshold lower limit of 100 for the value of the peak area. This limit corresponds to a LOD 257 258 that is approximately ten times lower than the LOD for each pharmaceutical. Furthermore, 259 UPLC sensitivity variations during one analysis and between two different analysis periods were normalized using RO 48-8071 as an external standard. Therefore, each drug peak area 260 261 was related to an external standard peak area, and the machine sensitivity was significantly 262 taken into account.



263

Figure 3: Distribution of LOD values for the detected pharmaceuticals with the tandem SPE-LC-MS/MS method (μ g/L of solubilized sample), normalized by an external Standard RO 48-8071 chromatogram area and a LOD defined as superior in a chromatogram area of 100.

267 **3.2.3** Pharmaceuticals in VFCW influent

- A total of 28 pharmaceuticals were detected in the (i) inlet water of the VFCW (**Figure 4**).
- 269 The class of compounds detected at high concentration (above 1 μ g/L) included 13
- 270 pharmaceuticals. Among them, the anti-asthma drug theophylline (228 μ g/L), painkiller
- tramadol (47.03 μ g/L) and paracetamol (16.72 μ g/L) were detected. Additionally, caffeine, which is a psychostimulant, was abundant (24.92 μ g/L). All these substances were found as
- abundant substances in wetlands, which has been seen in many reports dealing with
- pharmaceutical surveys (Halling-Sørensen et al. 1998; Wode et al. 2012; da Silva et al. 2011;
- 275 Vymazal et al. 2017). The anti-inflammatory class was well-represented with ibuprofen (5.37
- μ g/L), naproxen (5.37 μ g/L), and prednisolone (1.15 μ g/L). Two molecules belonged to the
- anti-depressant class, including metoprolol (1.35 μ g/L), which is also a member of the anti-
- 278 headache class, and atenolol (3.42 μg/L). In the anti-gastric, anti-secretory and anti-ulcer
- 279 classes, omeprazole (5.06 μ g/L) and esomeprazole (4.26 μ g/L) were found.



Figure 4: Quantitative drug analysis of water samples in Falkwiller (µg/L) with: VFCT:
Vertical Flow Constructed Wetland; SFTW: Surface Flow Treatment Wetland.

283 **3.2.4** Pharmaceuticals in SFTW inlet (ii)

From the 83 pharmaceuticals that were monitored, a total of 21 were detected in the SFTW 284 285 inlet (which corresponded to the VFCW outlet as well, see Figure 4). Among the 21 drugs, 20 286 were the same as drugs identified in the inlet water (i) of the VFCW, but the concentrations 287 that were measured were lower. Fenoprofen, which is an anti-inflammatory drug, was 288 detected only in the inlet water of the SFTW, which suggested there was a possible release of 289 that drug from the VFCW. One explanation might come from the potential retention 290 properties that the soil provides, and the plant system is composed of a common reed 291 (Phragmites australis) present in the VFCW, as described by (Da silva et al. 2011). However, 292 no particular explanation for that specific drug has been described until now. Interestingly, 3 293 drugs showed an increase in the measured concentration: tramadol (65.46 µg/L), lamotrigine 294 (2.27 μ g/L), and sulfamethoxazole (0.45 μ g/L), which indicated there was a release of the 295 SFTW. The 4 drugs that were not detected were amitriptyline, topiramate, cefpodoxime and 296 omeprazole, and the latter, despite its abundance in the inlet water sample, suggested there 297 was total elimination of these 4 drugs from the VFCW system and omeprazole in particular.

298 3.2.5 Pharmaceuticals in the SFTW outlet (iii)

299 Among the 83 pharmaceuticals that were monitored, 18 were detected at the outlet of the 300 SFTW (Figure 4). Fourteen pharmaceuticals that were identified were the same as in 301 compounds detected in the SFTV inlet. Only 3 pharmaceuticals among those 14 were 302 measured at a higher concentration, including atenolol (0.09 μ g/L), naproxen (0.44 μ g/L) and 303 ofloxacin (0.068 µg/L). The higher concentration of these drugs can be explained by a 304 discharge effect of the SFTW since it is an old system built in 2009. Indeed, punctual 305 measurement of the mud level on that SFTW revealed a high accumulation of mud that may 306 be due to the effects of ageing, which is characterized by short hydraulic residence time (1 h) 307 (Nuel et al. 2017; Laurent et al. 2015). Additionally, one drug that was detected on the inlet of 308 the VFCW and not at the outlet, cefpodoxime, was detected at the outlet effluent of the SFTW 309 $(0.02 \mu g/L)$. This result strengthens the hypothesis of a discharge after storage, which 310 probably occurred in the sediment solid phase, or a pharmaceutical molecular deconjugation might have occurred during the treatment process (Verlicchi and Zambello 2014). A study of 311 elimination efficiency in the studied wetland was not within the scope of this paper. However, 312 313 our results showed that the wetland system cannot eliminate all the drugs. The SFTW outlet is 314 the last step before water is released to the environment. Additionally, 18 drugs were 315 identified that are released from the SFTW into the environment

316 3.3 Pharmaceuticals in sedimentary phase

From the 83 drugs that were monitored in the sedimentary phase of the SFTW (Figure 5), 17 pharmaceuticals were measured at concentrations ranging from a maximum of 38,341.51 ng/kg for the painkiller tramadol to the lowest concentration at 3.8 ng/kg for the TTT coronary insufficiency bisoprolol. Tramadol was also abundant in the different water influent and effluent; therefore, it is not surprising that it is the most abundant pharmaceutical found in the solid sediment phase. In a recent study focused on removal of pharmaceuticals from constructed wetlands, Vymazal *et al* 2017 showed that tramadol was one of the most abundant 18 324 drugs in wastewater (similar to our study), and interestingly, the authors show that the average 325 concentrations did not vary too much among the different wastewater samples. For this study, 326 a composite sediment phase was made using 3 samples collected at different representative 327 locations of the SFTW, and only surface mud was collected. Therefore, we can consider the 328 pharmaceuticals that were identified to be bound to the solid soil surface no deeper than a few 329 centimetres. Tramadol was the most abundant drug found that might have good adsorption 330 binding properties at the mud surface. Anti-arrhythmic sotalol (1,791.19 ng/kg) was the 331 second most abundant pharmaceutical that was detected. To explain those high concentrations 332 of tramadol and sotalol, the sedimentary phase might be have a certain amount of storage 333 capacity for those pharmaceuticals. This hypothesis correlates with a previous observation 334 showing that those pharmaceuticals were not affected by the elimination process for the 335 VFCW or the SFTW. Among the 17 pharmaceuticals, 8 were found in all the influent and 336 effluent waters (bisoprolol, caffeine, carbamazepine, lamotrigine, metoprolol, ofloxacin, 337 sotalol and tramadol), which indicated there was an accumulation of these specific drugs in 338 the sediment. Interestingly, the antidepressant amitriptyline was detected in the water influent 339 of the VFCW and not in the influent or effluent of the SFTW in the sediments at a high 340 concentration (233 ng/kg). These results that retention occurred, and there is also some storage capacity in the sedimentary phase for some of these drugs. We have tried to find 341 explanations for the presence of the drugs found in the mud phase in our study according to 342 343 the chemical properties of the drugs. Unfortunately, chemical structural properties like 344 hydrophobicity, which might favour adsorption, or stability properties of the molecules that 345 can explain the presence of the drugs in the mud phase were not observed. Several authors 346 showed that tramadol elimination or degradation is linked to the temperature and to biological transformation with a higher removal in water and a solid phase in summer compared to 347 348 winter (Wick et al. 2009; Rühmland et al. 2015). In our study, we did not measure those 349 parameters. The drugs present in the mud had no particular hydrophobic capacity, and the 350 hypothesis that the sedimentary phase is not only a mirror of the drug water capacity at a 351 given time point but that it also has storage capacity over a longer period is reinforced by our 352 observations. Additionally, we observed that among the 17 drugs, 7 were not detected in 353 water samples (e.g., antidepressants, candesartan, sertraline and fluoxetine, antihistaminic 354 desloratadine, antiemetic domperidone, antiarrhythmic propafenone, and neuroleptic 355 quetiapine).

356 The detection of these pharmaceuticals in the sediments and not in water favours the 357 hypothesis of soil retention and storage over time (da Silva et al. 2011; Chyan et al. 2014). 358 These results raise questions about SFTW ageing and questions about sediment removal to 359 prevent the risk of drug release from the mud phase into the aquatic environment. Indeed, the antidepressant telmisartan was detected in the sediment at a high concentration (393 ng/kg), 360 but it was also found in the effluent of the SFTW and not in the other water phases, which 361 362 indicated there was a clear discharge of this drug from the sediments to the aquatic 363 environment. Overall, these results indicate that SFTW sediments are a reservoir for 364 pharmaceuticals that accumulate over time as well as pollutants that can be mobilized and discharged in the environment, e.g., after a rapid increase in water flux from a storm, snow melting or long rain periods. To address questions about SFTW ageing, one answer that came from our results would be the elimination of the sediment phase of an old SFTW (8 years old). This approach would be the solution after several years of using SFTW to prevent the discharge effects of drugs into an aquatic environment.

370 3.4 Pharmaceuticals in water snails

For a better understanding of the distribution of pharmaceuticals in the SFTW ecosystem, we 371 372 extended our study to the occurrence of pharmaceuticals in the biota of the SFTW (Figure 5). 373 Among the animals living in the aquatic system of the SFTW studied were water snails (*Radix* 374 *balthica*). This small invertebrate is an annual resident of the SFTW that lives at the bottom 375 on the sediment phase of the aquifer. Water snails eat aquatic plants and algae at 376 decomposition that accumulate at the surface of the mud phase and can therefore accumulate 377 pharmaceuticals (Lagesson et al. 2016). Radix balthica is particularly considered to be a good 378 bio-indicator and bio-accumulator of pharmaceuticals (Mazzitelli et al. 2017). In the aquifer 379 of our study, the water snail *Radix balthica* is present from April to the end of October. This 380 animal might be able to accumulate pharmaceuticals during this period. Indeed, the 381 pharmaceutical screening in water snails resulted in the detection of 11 drugs (Figure 5). All 382 the pharmaceuticals detected were also found in water and/or in sediments. The drug detected 383 at a higher concentration was the antibiotic trimethoprim (659 ng/kg). The accumulation of 384 this drug in the water snail is linked to the presence of trimethoprim in the effluent of the 385 SFTW, where it has been detected exclusively (not in the sediment or in plants). An 386 explanation for the origin of this antibiotic cannot really be given here, and we cannot define 387 why it is present in the effluent of the SFTW and in water snails. The hypothesis of an 388 accumulation in algae or aquatic plants, which is the normal diet of the water snail, might not 389 be excluded. Among the 11 pharmaceuticals that were determined, 7 were also present in the 390 sediment phase (amitriptyline, caffeine, desloratadine, metoprolol, sotalol, telmisartan, 391 tramadol). Tramadol is the second most abundant drug detected in water snails. We can 392 hypothesize that its presence is linked to the abundance of tramadol in the aquifer of the 393 wetland. In this case, one hypothesis is that pharmaceuticals were transferred from soil 394 sediments and water directly into the water snail. This change can be explained by the 395 characteristics of the sediment phase used for the study that was mainly composed of the 396 upper organic layer of the mud, which is also part of the diet of the water snails. We also 397 detected 3 drugs in the water snail that were previously detected exclusively in water influent 398 or effluent and not in sediments (Atenolol, cefpodoxime poxetif, citalopram), which indicated 399 there was a transfer of drugs from the water environment directly to the animal biota. The 400 mechanism of adsorption and absorption of these drugs in the water snail is unknown, along 401 with the toxicological effects associated with the drugs.

402 **3.5** Pharmaceuticals in plants

403 The 83 drugs were also monitored in the plant biota living in the inlet of the SFTW. Five

- 404 plants were screened in our study, including white willow (Salix alba), yellow flag (Iris
- 405 pseudacorus), soft rush (Juncus effusus), creeping primrose (Ludwigia peploides) and 20

406 Himalayan balsam (*Impatiens glandulifera*) (Figure 1). To compare plant properties in terms 407 of pharmaceutical storage, leaves were taken from all the plants for measurement of 408 pharmaceutical occurrence. All five plants were located around the SFTW influent flow and 409 near the preferential flow, as previously determined by tracer experiments (Laurent et al. 410 2015). The first result was that the number of pharmaceuticals determined in each of the five 411 plants leaves was different (Figure 5). Six pharmaceuticals were found in Impatiens glandulifera, 5 in Iris pseudacorus, 8 in Juncus effusus, 9 in Ludwigia peploides, and 12 412 pharmaceuticals in Salix alba. The second result was that different drugs were detected in 413 414 different plants. Together, these results indicate that plants have different pharmaceutical 415 perception and storage properties, and Salix alba was the plant that contained the highest 416 number of drugs. Several authors showed that the presence of plants in wetlands improves 417 drug storage and degradation, and they found that the elimination rates were compound-418 dependent (Sauvêtre and Schröder 2015; Y. Zhang et al. 2016). For example, Zang et al 419 (2016) showed that Typha, Phragmites, Iris and Juncus were able to accumulate two pharmaceuticals, including ibuprofen and iohexol, but each plant had was more or less 420 421 efficient towards removal of these drugs. Another study showed that Phragmites could 422 degrade ibuprofen, naproxen, diclofenac and caffeine with better performance than Typha 423 during the summer season (Hijosa-Valsero et al. 2010).

424 No pharmaceuticals were common among the five plants. Thus, the fact that the same organ 425 was sampled for the analysis (leaves), all plants were harvested on the same day and all plants 426 were in the same water stream and grew in the same square metre. One hypothesis is that 427 plants are not passive players towards drugs assimilation, but each plant has specific 428 properties. Impatiens glandulifera seems to be the only plant among the five capable of 429 storing the anti-inflammatory ibuprofen and at a very high concentration (34,238.28 ng/kg). 430 Recently, it has been shown that some wetland plants, such as Typha could remove Ibuprofen 431 over 99%, whereas Phragmites australis was less efficient (Y. Zhang et al. 2016). One 432 hypothesis to explain the accumulation of Ibuprofen in *Impatiens glandulifera* is the inability 433 of this plant to degrade ibuprofen, unlike the four other plants. If the majority of the 434 pharmaceuticals identified in plants were also measured in the water influent or effluent or in 435 the sediments, several new pharmaceuticals were measured in plants exclusively. For 436 example, anti-ischaemic pentoxifylline was detected in our study but was exclusively found in 437 three plants: Iris pseudacorus at 76.14 ng/kg, Salix alba at 335.91 ng/kg, and Juncus effusus 438 at 30.519 ng/kg. In Ludwigia peploides, two pharmaceuticals were exclusively found in that 439 plant, including the cardiovascular drug ramipril (381.05 ng/kg) and the analgesic nefopam 440 (565.14 ng/kg). Salix alba had two drugs that were exclusively detected in this plant, including the anti-spasmodic phloroglucinol at 25,048 ng/kg and the steroid hormone estriol 441 at 381.05 ng/kg. Surprisingly, tramadol that was abundant in a different compartment of the 442 443 wetland (water, soil and snail) was not detected in plants. At this level, we cannot conclude if 444 tramadol is not taken up by wetland plants or whether tramadol is completely degraded by 445 plants. To clarify this point, Kusari et al. 2016 showed accumulation of tramadol in a tropical

446 plant growing in a drug polluted environment, which indicated that this particular plant at 447 least has the potential to absorb tramadol.

448 At this level, we cannot conclude if the difference between one plant and another relies only 449 on different drug perception properties or different drug degradation processes that occur, 450 which might explain the persistence or lack of persistence of some drugs. However, in light of 451 our results, we cannot conclude that plants are passive partners in the process of 452 pharmaceutical elimination. Plant specificity might have taken place in the SFTW, which

453 could explain the development of these species that freely colonize the wetland. Maybe these

454 plants are simply the most adapted plants to this polluted environment.



455


457 Figure 5: Quantitative drug analysis for mud, *Radix balthica* and plants samples in Falkwiller
458 (ng/g) obtained by UPLC-MSMS analysis.

459 **4 Conclusions**

460 A total of 83 pharmaceuticals belonging to distinct therapeutic groups and having different 461 physicochemical properties were monitored in the diverse compartments of a constructed 462 wetland named a Surface Flow Treatment Wetland. The sample campaign consisted of different samples of water, sediment phase, and biota composed of invertebrates and five 463 464 plants collected in a constructed wetland in France (south of Alsace). A screening method for 83 pharmaceuticals was developed by combining SPE coupled to UPLC-MS/MS. The results 465 indicated a wide variation in pharmaceutical species and concentrations monitored in the 466 467 different water compartments of the wetland. In this study, we could show that the SFTW plays a role in pharmaceutical storage and elimination. However, some pharmaceuticals were 468 469 released from the SFTW. The drug monitoring concerning SFTW sediments indicated that the 470 mud plays a role as a reservoir for pharmaceuticals that accumulate over time. The possibility 471 for pollutants to be mobilized and discharged in the environment, e.g., after a rapid increase in 472 water flux due to a storm, snow melting, or a long rain period is a risk that cannot be excluded. We also detected drugs in water snails that were previously found exclusively in 473 474 water influent or effluent and not in sediments, which indicated there was a transfer of drugs 475 from the water environment to the animal biota. Tramadol was the most widely distributed 476 drug in the constructed wetland ecosystem, except in wetland plants. Finally, the drug survey 477 in the five plants of the SFTW revealed that plants are not passive partners in the process of 478 pharmaceutical removal. Salix alba was the plant that contained the highest number of drugs 479 among the five plants that were studied. The results showed plant specificity towards drug 480 storage properties that could explain why these plants have settled in this ecological niche. 481 Maybe these plants are simply the most adapted plants to this polluted environment. This 482 study is the first that surveyed drugs on a large scale over the entire ecological system of a 483 constructed wetland.

484 Acknowledgement

485 This study was funded by Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Région Alsace and Ecole Nationale 486 du Génie de l'Eau et de l'Environnement (ENGEES). The authors wish to thank the 487 Falkwiller local authorities for allowing us to carry out experiments on their WWTP as well 488 as Dr. Claire Villette for proofreading this document in depth.

489 Supplemental data

490 Table S1: SFTW dimensional characteristics

Parameters	Falkwiller
Туре	Vegetated ditch
Slope (m/m)	1/4 to 1/1
Water depth (m)	0.1-0.3

Maximum width (m)	5
Maximum length (m)	95
Surface (m ²)	140
Surface per p.e. (m ²)	0.1
Volume (m ³)	14
Thickness mud (m)	pprox 0.3

491 Table S2: MS/MS parameters for the analysis of target compounds by MRM negative and

492 positive ionization mode with RT: retention time; CV: Cone voltage; and CE: collision493 energy.

Ionization mode	n Target compound RT		Precursor ion	CV(V)	Fragment	CE (eV)
-	Clofibric acid	6.74	213.3	21	126.9	15
+	Acetylsalicyclic acid	7.57	181.20	28	149.10	15
+	Allopurinol	2.48	136.90	36	110.00	20
+	Alpha ethynylestradiol	6.96	297.10	22	106.80	17
+	Amitriptyline	6.5	278.8	26	105.2	30
+	Amoxicillin	3.78	365.90	18	208.10	15
+	Ampicillin	5.46	350.1	19	192.00	14
+	Antipyrine	5.25	189.50	17	187.60	20
+	Atorvastatin	6.91	558.90	33	440.10	20
+	Atenolol	4.15	267.20	33	190.10	20
+	Beta oestradiol	7.02	273.20	25	106.90	25
+	Bezafibrate	6.49	362.00	28	138.90	23
+	Bisoprolol	5.94	326.10	33	116.00	20
+	Caffeine	4.92	195.00	30	138.00	20
+	Candesartan	7.72	611.9	23	423.6	20
+	+ Carbamazepine		237.10	25	194.20	25
+	+ Carvedilol		407.7	35	222.2	30
+	Cefpodoxime proxetil	6.13	557.90	28	240.90	20
+	Citalopram	5.93	325.6	33	109.1	20
+	Clindamycin	5.99	425.00	28	126.00	25
+	Clofibrate	7.40	224.8	22	141.3	34
+	Clotrimazol	7.63	278.80	22	149.00	25
+	Codeine	5.61	300.00	38	215.40	25
+	Cyclophosphamide	5.89	261.00	33	139.90	20
+	Desloratadine	6.34	311.30	32	259.00	25
+	Diclofenac	7.30	294.90	18	215.20	20
+	Domperidone	5.84	426.4	25	175.00	25
+	Doxepin	6.24	280.6	30	107	25
+	Doxycycline	5.88	444.80	25	387.00	20
+	Eprosartan	6.22	425.6	26	207.1	25
+	Erythromycin	6.5	734.00	36	158.20	25
+	Esomeprazole	6.49	346.00	18	198.20	15
+	Estriol	6.15	306.10	15	107.20	17

Ionization	Target compound	RT (min)	Precursor	CV(Fragment	CE (eV)
mode	Target compound	KT (IIIII)	ion	V)	Tuginent	
+	Fenofibrate impurity	6.60	319.10	25	233.00	15
+	Fenoprofen	6.55	243.00	22	197.20	20
+	Fluoxetine	6.55	310.10	18	148.10	10
+	Furosemide	5.87	331.2	15	174.9	10
+	Gabapentin	4.62	172.40	25	154.20	10
+	Gemfibrozil	7.61	251.10	18	82.70	10
+	Haloperidol	6.23	376.50	35	164.90	25
+	Ibuprofen	7.36	224.40	12	161.20	14
+	Indomethacin	7.30	358.10	28	138.80	25
+	Ketoprofen	6.73	255.00	28	104.80	20
+	L Thyroxine	6.74	777.50	33	731.70	25
+	Lamotrigine	5.54	256.00	36	211.00	31
+	Levetiracetam	4.39	154.10	25	126.20	20
+	Lincomycin	4.60	407.20	35	126.00	26
+	Losartan	6.55	423.00	22	207.20	20
+	Mefenamic acid	7.60	242.10	25	224.20	15
+	Metoprolol	5.32	268.20	27	116.20	20
+	Mirtazapine	5.61	266.70	25	264.60	20
+	Nadolol	4.82	310.60	29	254.10	15
+	Naproxen	6.84	231.50	22	185.10	15
+	Nefopam	5.64	254.60	24	181.10	20
+	Norfluoxetine	7.36	327.30	25	215.20	20
+	Ofloxacin	4.90	362.40	28	318.20	20
+	Omeprazole	6.36	346.30	18	198.10	15
+	Opium	4.31	286.00	20	185.00	25
+	Oxcarbazepine	6.06	253.50	28	166.90	30
+	Pantoprazole	6 25	385 40	20	200 10	10
+	Paracetamol	4.09	152.10	33	110.00	15
+	Paroxetine	6 30	330.40	24	192 20	20
+	Pentoxifylline	5 61	279 10	34	181 10	20
+	Phloroglucinol	2.09	127.10	28	126.80	10
+	Pravastatin	6.58	447 60	30	327 20	20
+	Prednisolone	6.48	361 50	16	343.20	10
+	Propafenone	6 49	342.60	22	116 10	25
+	Propanolol	7 39	296 50	14	167.10	15
+	Quetianine	6.28	384 30	44	253.10	35
+	Raminril	6.64	<i>4</i> 17.60	21	233.10	20
+	Rampin RO 48-8071	6.96	417.00	21 /8	183.00	20
' +	Rovithromuoin	6.87	828 70	21	159.00	20
, +	Sertralina	676	306 40	17	150.10	20 25
- -	Sildenafi	6.22	500.40 175 10	1/	109.00	25 25
т ,	Siluenaill	0.22 7 70	4/3.40	33 10	203.20 127.40	33 10
- -	SinivaStatin Sotolol	1./ð 2.90	420.1	19	127.40	10
+	Solalol	3.89	213.30	22	233.20	10

Ionization mode	Target compound	RT (min)	Precursor ion	CV(V)	Fragment	CE (eV)
+	Sulfadiazine	4.20	251.40	25	156.00	15
+	Sulfamethoxazole	5.10	254.40	22	156.10	15
+	Telmisartan	7.15	515.90	30	514.60	30
+	Theophylline	4.58	181.30	27	124.10	20
+	Topiramate	5.87	357.40	19	264.00	19
+	Tramadol	5.21	264.60	22	246.50	10
+	Trimebutine	4.96	388.70	18	371.10	10
+	Trimethoprim	4.72	291.50	29	230.20	20

494 **5 References**

- Batt, Angela L., Mitch S. Kostich, and James M. Lazorchak. 2008. 'Analysis of Ecologically
 Relevant Pharmaceuticals in Wastewater and Surface Water Using Selective SolidPhase Extraction and UPLC-MS/MS'. *Analytical Chemistry* 80 (13): 5021–30.
 doi:10.1021/ac800066n.
- Boutin, Catherine, Arthur Iwema, and Céline Lagarrigue. 2010. 'Point Sur Les Zones de Dissipation Végétalisées : Vers Une Protection Supplémentaire Du Milieu Récepteur de Surface ?' http://epnac.irstea.fr/wpcontent/uploads/2012/08/Expertise cemagref RMC ZRV juin 2010.pdf.
- Buchberger, Wolfgang W. 2011. 'Current Approaches to Trace Analysis of Pharmaceuticals
 and Personal Care Products in the Environment'. *Journal of Chromatography A* 1218
 (4): 603–618.
- Carvalho, Pedro N., M. Clara P. Basto, C. Marisa R. Almeida, and Hans Brix. 2014. 'A
 Review of Plant–pharmaceutical Interactions: From Uptake and Effects in Crop Plants
 to Phytoremediation in Constructed Wetlands'. *Environmental Science and Pollution Research* 21 (20): 11729–11763.
- 510 Chyan, Jih-Ming, Fibor Jacobe Tan, I.-Ming Chen, Chien-Jung Lin, Delia Bantillo Senoro,
 511 and Mario Paul Camino Luna. 2014. 'Effects of Porosity on Flow of Free Water
 512 Surface Constructed Wetland in a Physical Model'. *Desalination and Water Treatment*513 52 (4–6): 1077–85. doi:10.1080/19443994.2013.827301.
- Cotton, Jérôme, Fanny Leroux, Simon Broudin, Marion Poirel, Bruno Corman, Christophe 514 515 Junot, and Céline Ducruix. 2016. 'Development and Validation of a Multiresidue Method for the Analysis of More than 500 Pesticides and Drugs in Water Based on 516 on-Line and Liquid Chromatography Coupled to High Resolution Mass 517 518 Spectrometry'. Water Research 104 (November): 20-27. 519 doi:10.1016/j.watres.2016.07.075.
- Daughton, C G, and T A Ternes. 1999. 'Pharmaceuticals and Personal Care Products in the
 Environment: Agents of Subtle Change?' *Environmental Health Perspectives* 107
 (Suppl 6): 907–38.
- Daughton, Christian G. 2003. 'Cradle-to-Cradle Stewardship of Drugs for Minimizing Their
 Environmental Disposition While Promoting Human Health. I. Rationale for and
 Avenues toward a Green Pharmacy.' *Environmental Health Perspectives* 111 (5): 757.
- 526 Dordio, A. V., Maria Belo, D. Martins Teixeira, AJ Palace Carvalho, C. M. B. Dias, Yolanda 527 Picó, and Ana Paula Pinto. 2011. 'Evaluation of Carbamazepine Uptake and

- Metabolization by Typha Spp., a Plant with Potential Use in Phytotreatment'. *Bioresource Technology* 102 (17): 7827–7834.
- Gros, Meritxell, Mira Petrović, and Damiá Barceló. 2006. 'Development of a Multi-Residue
 Analytical Methodology Based on Liquid Chromatography-tandem Mass
 Spectrometry (LC-MS/MS) for Screening and Trace Level Determination of
 Pharmaceuticals in Surface and Wastewaters'. *Talanta* 70 (4): 678–90.
 doi:10.1016/j.talanta.2006.05.024.
- Halling-Sørensen, B., S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, and
 S. E. Jørgensen. 1998. 'Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in
 the Environment- A Review'. *Chemosphere* 36 (2): 357–93. doi:10.1016/S00456535(97)00354-8.
- Hijosa-Valsero, María, Víctor Matamoros, Javier Martín-Villacorta, Eloy Bécares, and Josep
 M. Bayona. 2010. 'Assessment of Full-Scale Natural Systems for the Removal of
 PPCPs from Wastewater in Small Communities'. *Water Research* 44 (5): 1429–39.
 doi:10.1016/j.watres.2009.10.032.
- Horii, Yuichi, Jessica L. Reiner, Bommanna G. Loganathan, Kurunthachalam Senthil Kumar,
 Kenneth Sajwan, and Kurunthachalam Kannan. 2007. 'Occurrence and Fate of
 Polycyclic Musks in Wastewater Treatment Plants in Kentucky and Georgia, USA'. *Chemosphere* 68 (11): 2011–20. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.04.054.
- 547 Dana W., Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, E. Michael Thurman, Steven D. Zaugg,
 548 Larry B. Barber, and Herbert T. Buxton. 2002. 'Pharmaceuticals, Hormones, and
 549 Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999 to 2000 A National
 550 Reconnaissance'. *Environmental Science & Technology* 36 (6): 1202–11.
 551 doi:10.1021/es011055j.
- Kusari, Souvik, Simplice Joel N. Tatsimo, Sebastian Zühlke, and Michael Spiteller. 2016.
 'Rücktitelbild: Synthetic Origin of Tramadol in the Environment (Angew. Chem. 1/2016)'. Angewandte Chemie 128 (1): 462–462. doi:10.1002/ange.201510986.
- Lagesson, A., J. Fahlman, T. Brodin, J. Fick, M. Jonsson, P. Byström, and J. Klaminder.
 2016. 'Bioaccumulation of Five Pharmaceuticals at Multiple Trophic Levels in an
 Aquatic Food Web Insights from a Field Experiment'. *Science of The Total Environment* 568 (Supplement C): 208–15. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.05.206.
- Laurent, J., P. Bois, M. Nuel, and A. Wanko. 2015. 'Systemic Models of Full-Scale Surface
 Flow Treatment Wetlands: Determination by Application of Fluorescent Tracers'.
 Chemical Engineering Journal 264 (March): 389–98. doi:10.1016/j.cej.2014.11.073.
- Loganathan, Bommanna, Malia Phillips, Holly Mowery, and Tammy L. Jones-Lepp. 2009.
 'Contamination Profiles and Mass Loadings of Macrolide Antibiotics and Illicit Drugs
 from a Small Urban Wastewater Treatment Plant'. *Chemosphere* 75 (1): 70–77.
 doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.047.
- López-Roldán, Ramón, Miren López de Alda, Meritxell Gros, Mira Petrovic, Jordi MartínAlonso, and Damià Barceló. 2010. 'Advanced Monitoring of Pharmaceuticals and
 Estrogens in the Llobregat River Basin (Spain) by Liquid Chromatography–triple
 Quadrupole-Tandem Mass Spectrometry in Combination with Ultra Performance
 Liquid Chromatography–time of Flight-Mass Spectrometry'. *Chemosphere* 80 (11):
 1337–1344.
- López-Serna, Rebeca, Anna Jurado, Enric Vázquez-Suñé, Jesus Carrera, Mira Petrović, and
 Damià Barceló. 2013. 'Occurrence of 95 Pharmaceuticals and Transformation
 Products in Urban Groundwaters Underlying the Metropolis of Barcelona, Spain'.
 Environmental Pollution 174: 305–315.
 - 28

- Malamaire, G. 2009. 'GUIDE : Les Zones de Rejets Intermédiaires Des Procédés Naturels
 Pour Réduire L'impact Du Rejet Des Stations D'épuration Sur Les Milieux
 Aqautiques'. http://www.arpe-paca.org/files/20090831_zrimaquetteZRI.pdf.
- Matamoros, Víctor, Loc Xuan Nguyen, Carlos A. Arias, Victòria Salvadó, and Hans Brix.
 2012. 'Evaluation of Aquatic Plants for Removing Polar Microcontaminants: A
 Microcosm Experiment'. *Chemosphere* 88 (10): 1257–64.
 doi:10.1016/j.chemosphere.2012.04.004.
- Mazzitelli, Jean-Yves, Elsa Bonnafe, Christophe Klopp, Frédéric Escudier, and Florence
 Geret. 2017. 'De Novo Transcriptome Sequencing and Analysis of Freshwater Snail
 (Radix Balthica) to Discover Genes and Pathways Affected by Exposure to
 Oxazepam'. *Ecotoxicology* 26 (1): 127–40. doi:10.1007/s10646-016-1748-1.
- Molle, P., A. Liénard, C. Boutin, G. Merlin, and A. Iwema. 2005. 'How to Treat Raw Sewage
 with Constructed Wetlands: An Overview of the French Systems'. *Water Science and Technology* 51 (9): 11–21.
- Nuel, M., J. Laurent, P. Bois, D. Heintz, R. Mose, and A. Wanko. 2017. 'Seasonal and
 Ageing Effects on SFTW Hydrodynamics Study by Full-Scale Tracer Experiments
 and Dynamic Time Warping Algorithms'. *Chemical Engineering Journal*.
- Petrović, Mira, Biljana Škrbić, Jelena Živančev, Laura Ferrando-Climent, and Damia Barcelo.
 2014. 'Determination of 81 Pharmaceutical Drugs by High Performance Liquid
 Chromatography Coupled to Mass Spectrometry with Hybrid Triple Quadrupole–
 linear Ion Trap in Different Types of Water in Serbia'. *Science of The Total Environment* 468–469 (January): 415–28. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.079.
- Robles-Molina, José, Bienvenida Gilbert-López, Juan F. García-Reyes, and Antonio Molina-Díaz. 2014. 'Monitoring of Selected Priority and Emerging Contaminants in the Guadalquivir River and Other Related Surface Waters in the Province of Jaén, South East Spain'. *Science of The Total Environment* 479–480 (May): 247–57. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.01.121.
- Rühmland, S., A. Wick, T. A. Ternes, and M. Barjenbruch. 2015. 'Fate of Pharmaceuticals in
 a Subsurface Flow Constructed Wetland and Two Ponds'. *Ecological Engineering*,
 Special Issue: 5th international Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and
 Control, 80 (July): 125–39. doi:10.1016/j.ecoleng.2015.01.036.
- Sauvêtre, Andrés, and Peter Schröder. 2015. 'Uptake of Carbamazepine by Rhizomes and
 Endophytic Bacteria of Phragmites Australis'. *Frontiers in Plant Science* 6.
 doi:10.3389/fpls.2015.00083.
- 610 Shenker, Moshe, Daniella Harush, Julius Ben-Ari, and Benny Chefetz. 2011. 'Uptake of
 611 Carbamazepine by Cucumber plants–A Case Study Related to Irrigation with
 612 Reclaimed Wastewater'. *Chemosphere* 82 (6): 905–910.
- 613 Silva, Bianca Ferreira da, Aleksandra Jelic, Rebeca López-Serna, Antonio A. Mozeto, Mira
 614 Petrovic, and Damià Barceló. 2011. 'Occurrence and Distribution of Pharmaceuticals
 615 in Surface Water, Suspended Solids and Sediments of the Ebro River Basin, Spain'.
 616 *Chemosphere* 85 (8): 1331–1339.
- 617Ternes, Thomas A. 1998. 'Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and618rivers1'. Water Research 32 (11): 3245–60. doi:10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- 619 Verlicchi, Paola, and Elena Zambello. 2014. 'How Efficient Are Constructed Wetlands in
 620 Removing Pharmaceuticals from Untreated and Treated Urban Wastewaters? A
 621 Review'. Science of The Total Environment 470–471 (February): 1281–1306.
 622 doi:10.1016/j.scitotenv.2013.10.085.

- 623 Vymazal, Jan, Tereza Dvořáková Březinová, Milan Koželuh, and Lumír Kule. 2017.
 624 'Occurrence and Removal of Pharmaceuticals in Four Full-Scale Constructed
 625 Wetlands in the Czech Republic-the First Year of Monitoring'. *Ecological*626 *Engineering* 98: 354–364.
- Wick, Arne, Guido Fink, Adriano Joss, Hansruedi Siegrist, and Thomas A. Ternes. 2009.
 'Fate of Beta Blockers and Psycho-Active Drugs in Conventional Wastewater
 Treatment'. *Water Research* 43 (4): 1060–1074.
- Wode, Florian, Christa Reilich, Patricia van Baar, Uwe Dünnbier, Martin Jekel, and Thorsten
 Reemtsma. 2012. 'Multiresidue Analytical Method for the Simultaneous
 Determination of 72 Micropollutants in Aqueous Samples with Ultra High
 Performance Liquid Chromatography–high Resolution Mass Spectrometry'. *Journal of Chromatography A* 1270: 118–126.
- Writer, Jeffrey H., Ronald C. Antweiler, Imma Ferrer, Joseph N. Ryan, and E. Michael
 Thurman. 2013. 'In-Stream Attenuation of Neuro-Active Pharmaceuticals and Their
 Metabolites'. *Environmental Science & Technology* 47 (17): 9781–9790.
- Zhang, Dong Qing, Soon Keat Tan, Richard M. Gersberg, Sara Sadreddini, Junfei Zhu, and
 Nguyen Anh Tuan. 2011. 'Removal of Pharmaceutical Compounds in Tropical
 Constructed Wetlands'. *Ecological Engineering* 37 (3): 460–64.
 doi:10.1016/j.ecoleng.2010.11.002.
- Kang, Yang, Tao Lv, Pedro N. Carvalho, Carlos A. Arias, Zhanghe Chen, and Hans Brix.
 2016. 'Removal of the Pharmaceuticals Ibuprofen and Iohexol by Four Wetland Plant
 Species in Hydroponic Culture: Plant Uptake and Microbial Degradation'. *Environmental Science and Pollution Research* 23 (3): 2890–98. doi:10.1007/s11356015-5552-x.
- 647 Zorita, Saioa, Lennart Martensson, and Lennart Mathiasson. 2009. 'Occurrence and Removal
- 648 of Pharmaceuticals in a Municipal Sewage Treatment System in the South of Sweden'.
- 649 Science of the Total Environment 407 (8): 2760–2770.

2.4.2 Résumé de la publication

Les ZRV sont souvent mises en œuvre entre la sortie des STEU, destinées à des petites collectivités, et avant le rejet des eaux dans le milieu naturel. Actuellement, il y a très peu de connaissances sur leurs capacités complémentaires d'abattement des micro-polluants pharmaceutiques. Pour répondre à cette problématique, nous avons développé des méthodes analytiques pour étudier tous les compartiments de l'écosystème composant une ZRV. Nous avons recherché 83 composés médicamenteux qui regroupent les classes thérapeutiques majeures. L'outil analytique utilisé fut l'Ultra Performance Liquid Chromatography associée à de spectrométrie de masse. Nous avons pu identifier, 28 résidus médicamenteux dans les eaux usées, 21 en sortie de STEU et 18 en sortie de ZRV, montrant ainsi des capacités de ces systèmes à éliminer ces molécules. De plus, pour une meilleure compréhension du devenir de ces médicaments dans la ZRV, nous avons élargi nos recherches aux boues où 16 molécules ont été détectées, posant ainsi la question du vieillissement des ouvrages. L'écosystème aquatique fut aussi étudié, d'où la détection de 11 médicaments dans des escargots d'eau (Radix Balthica). Aussi, entre 5 et 17 composés médicamenteux ont été détectés dans la balsamine de l'Himalaya, la callitriche, l'iris, le jonc et le saule. L'étude de ces plantes a suggéré un transfert et un stockage spécifique en fonction de l'espèce végétale et de la molécule observée. D'après l'état de l'art réalisé, c'est la première fois qu'une étude comme celle-ci, où tout l'écosystème est échantillonné, est menée sur un site en conditions réelles de fonctionnement.

2.5 Conclusion du chapitre

L'analyse en UPLC-MSMS des solutions des mélanges des médicaments a permis de retenir l'utilisation de :

- la colonne pour la chromatographie, à savoir une HSS T3 de phase inverse;
- des cartouches de phase normale pour l'extraction des médicaments des matrices d'échantillonnage solides et des deux cartouches de phase inverse (C18 et HLB), montées en série, pour les matrices liquides;
- du couple méthanol/formiate d'ammonium comme solvant vecteur pour l'analyse en UPLC-MSMS;
- 10 mL de solvant pour l'élution des médicaments adsorbés sur les cartouches et sans étape de rinçage au préalable.

Suite à l'application de la méthode décrite précédemment sur des échantillons liquides provenant de sites en fonctionnement, les volumes d'échantillonnage ont été réduits à 100 mL pour les eaux brutes et à 200 mL pour les eaux de sortie de la STEU et de la ZRV. Ceci dans l'objectif de ne pas saturer les cartouches SPE et ainsi éviter toute perte de matière. De plus, le nombre d'extractions via les cartouches a été réduit à une au lieu de deux. La comparaison des performances d'extractions des médicaments des cartouches de phase normale et inverse, ont mis en évidence que celles de phase normale convenaient mieux lorsque le solvant était organique alors que les phases inverses présentaient de meilleurs performances pour les solvants aqueux. Aussi, l'étude de la composition en médicaments des feuilles de Erckarstwiller a permis de retenir l'acétonitrile comme solvant d'extraction lors de la macération des échantillons.

Enfin, l'application de ces méthodes d'extractions et de quantifications à un site d'étude en condition réelles de fonctionnement, a permis de valider les protocoles et méthodologies développées. Grâce à une campagne de prélèvement, elle a aussi permis de connaître la composition en résidus médicamenteux des différentes matrices composant une ZRV à savoir : les eaux d'entrée et de sortie des ouvrages, la faune, la flore ainsi que la boue. Ces résultats ont mis en avant que les résidus médicamenteux sont en partie dégradés et/ou stockés dans ces écosystèmes et qu'il y a un transfert de certaines molécules vers la faune et la flore. Chapitre 3

Capacités d'épuration des polluants usuels par les FPRvvs et leurs ZRV associées

Rappelons que les Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) ont pour premier objectif de traiter les Eaux Usées (EU) au regard des polluants usuels afin que ces derniers ne dégradent pas la qualité du milieu naturel (usuellement des cours d'eau). La problématique de l'abattement des résidus pharmaceutiques par les STEU n'est arrivée que bien plus tard et, actuellement, il n'y a pas d'obligations réglementaires tant en terme de concentrations dans leurs eaux en sortie qu'en terme d'abattement minimal.

Dans ce chapitre nous allons nous concentrer sur les performances d'épuration des polluants usuels des Filtres Plantés de Roseaux à deux étages à écoulement vertical (FPRvv) de Falkwiller et de Lutter. Par la suite, nous verrons celles de leurs ZRV. Puis, en corrélant toutes les données acquises lors du suivi du fonctionnement des Zones de Rejets Végétalisées (ZRV), (à savoir : météorologie, physicochimie, hydrique et concentrations en polluants en entrée et en sortie) avec les régimes d'écoulement mesurés sur les deux sites, nous en déduirons (i) quels facteurs ont le plus d'impact sur les processus de traitement ayant lieu dans les ZRV et (ii) quelles sont les leviers pouvant améliorer ces performances d'épuration. Enfin, la participation des ZRV à l'abattement global des sites sera étudiée pour relativiser leurs performances.

3.1 Les performances d'épuration des FPRvv

3.1.1 Taux de charge et taux de dilution

Les STEU sont soumises aux variations de la qualité des EU brutes entrantes tant sur leur composition en polluants usuels que leur taux de dilution (TD). Le calcul des taux de charge organique (TCO) et hydraulique (TCH) permet une caractérisation des EU vis-à-vis des capacités de traitement des ouvrages considérés. La détermination des TD permet, quant à elle, de connaitre la part d'eau parasite présente en entrée de STEU.

Sous charges hydraulique et organique à la STEU de Lutter : Sur la figure 3.1 page 191, on remarque que le TD de la campagne 1.Sum15 a été important (300 %) tandis que le TCH a été, quant à lui, relativement faible (48 %).

La campagne du 11.Winter17 présentait, quant à elle, un TCH et un TCO très importants comparativement aux autres campagnes de prélèvement. Ceci s'explique par la présence d'une forte perturbation pluvieuse (22 mm) pendant les prélèvements qui a eu pour conséquence un débit journalier d'EU important de 1 505 m³. Le TD associé fut alors très faible (0,48 %) du fait du caractère ponctuel de cette précipitation et à un retour à des débits de temps sec (voir équations 1.16 et 1.17 page 92). Ce TD n'est donc pas représentatif de la campagne.

En ne considérant pas les deux bilans précités, car réalisés dans des conditions exceptionnelles, les TCH, TCO et TD étaient en moyenne, et respectivement, de 48 %, 49 % et 63 %. Il est à noter qu'une importante partie des habitations rejette leurs EU dans les réseaux de collecte via leurs fosses septiques qui retiennent une partie de la charge organique (voir partie 1.3.2 page 71). Ces taux mettent en évidence que la STEU de Lutter n'est pas à pleine capacité de traitement, tant sur le volet pollution organique que sur le volet hydraulique.

Surcharges hydrauliques printanières et hivernales à la STEU de Falkwiller : Sur l'ensemble des campagnes de prélèvement réalisées sur la STEU de Falkwiller, quatre se dégagent du lot à savoir celles de : 4.Wint16, 5.Winter16, 6.Spri16 et 11.Winter17. Ces dernières ont été faites en période hivernale et printanière où les débits d'EU sont les plus importants (voir figure 3.3 page 193). Notons que les EU en entrée de STEU sont alimentées par des rejets de drains agricoles, ce qui explique cette forte augmentation de débit. Le TCH était en moyenne de 173 % sur toute la durée du suivi. En ne considérant pas les périodes hivernales et printanière, il était en moyenne de 62 %.

Le TD était en moyenne de 82 %, sur l'ensemble des campagnes et de 25 % si on ne considère pas l'événement exceptionnel du 5.Wint16.

Le TCO était, quant à lui, relativement constant tout au long du suivi des performances. En moyenne, il était de 53 % avec un maximum au cours de la campagne du 6.Sri16 (100 %). Ce faible TCO peut s'expliquer par la présence de nombreuses fosses septiques dans les communes reliées à la STEU (voir partie 1.3.3 page 72).

En considérant le TCH, on peut en déduire que la STEU a été correctement dimensionnée par rapport aux charges hydrauliques entrantes. Il est cependant à noter que les périodes hivernales et printanière surchargent la STEU en terme de volume d'eau à traiter. Pour remédier à ce problème, la SIVOM en charge de cette installation a prévu de faire des travaux de déconnections des drains



Figure 3.1 - Taux de charge organique et hydraulique lors des campagnes de prélèvement - Site de Lutter avec : TCH = taux de charge hydraulique ; TCO = taux de charge organique ; TD = Taux de dilution.

agricoles dans un futur proche après la fin de cette étude. Le TCO des effluents collectés, met quant à lui en évidence, un sur-dimensionnement des installations par rapport aux quantités de matière organique contenues dans les EU. Enfin, le TD met en lumière que le réseau de collecte des EU de ces agglomérations contient peu d'ECP.

3.1.2 Bilan hydrique

La figure 3.3 page 193 met en évidence une forte variabilité des débits entrant et sortant des STEU de Lutter et de Falkwiller tant sur une période annuelle que sur une période saisonnière. En effet, les périodes printanières et hivernales sont nettement démarquées des autres saisons de par les importants volumes associés. Dans le cas de Lutter, il est à noter que les données hydriques du printemps ont été fortement impactées par la campagne du 11.Wint17. Cette dernière a été faite lors d'une forte précipitation, ce qui provoqua des débits d'EU exceptionnels. En période sèche (été et automne), les débits entrants étaient constants et compris en moyenne entre 94 et 157 m³. j^{-1} pour Lutter et entre 140 et 200 m³. j^{-1} pour Falkwiller.

Aussi, on peut observer que bien qu'étanche, via la pose d'une membrane, des différences de débits journaliers entre l'entrée et la sortie des STEU. Celles-ci peuvent s'expliquer par :

- la sollicitation des trop-pleins des ouvrages de rétention pour les bâchées, situés en entrée des STEU, entre le canal venturis et le premier étage de traitement. Cette explication ne peut concerner que le site de Lutter et pour la campagne du 11.Wint17. En effet, actuellement le rejet de ce trop-plein se fait directement dans la ZRV sans passer par le canal venturi en sortie de la STEU. Des travaux d'aménagement ont été réalisés pendant l'été 2016 pour, qu'en cas de débit trop important, la STEU soit protégée via ce by-passe. Les volumes transitant par ce trop-plein ne sont pas comptabilisés, mais peuvent être approximés en soustrayant aux volumes entrant dans la STEU, ceux qui y sortent;
- les variations de stockage des eaux qui ont lieu sur les sites pendant les 24 heures de prélèvement.
 Elles sont dues aux variations des volumes contenus dans les ouvrages de bâchée ainsi qu'aux volumes qui percolent dans les FPRvv;



Figure 3.2 – Taux de charge organique et hydraulique lors des campagnes de prélèvement - Site de Falkwiller avec : TCH = taux de charge hydraulique ; TCO = taux de charge organique ; TD = Taux de dilution.

- dans une moindre mesure, une partie de l'eau est évapotranspirée par les roseaux qui se développent sur les FPRvv entre mai et octobre. Cependant, ces volumes restent négligeables par rapport aux débits d'eau entrants (voir figure 3.3 page 193).
- l'imprécision de mesure des hauteurs d'eau par les capteurs à ultrason. Lors de chaque instrumentation des sites, ces capteurs ont été étalonnés puis contrôlés par la mesure de la hauteur d'eau dans les ouvrages. Les capteurs étaient précis à \pm 2 mm en moyenne.

En se basant sur le débit de temps sec de référence décrit dans la partie 1.3 page 71, le prélèvement 11.Wint17 de Lutter ainsi que ceux du 4.Wint16, 5.Wint16, 6.Spri16, 7.Sum16, 8.Sum16 et 11.Wint17 à Falkwiller sont considérées comme représentatifs d'un temps de pluie.

3.1.3 Évolution des concentrations en entrée et sortie des FPRvv

Les concentrations en polluants usuels en entrée et sortie d'ouvrages pour toutes les campagnes de prélèvement sont rapportées dans la figure 3.4 page 194.

Pollution organique : Elle regroupe les paramètres de Demande Biologique en oxygène en cinq jours (DBO5) et Demande Chimique en Oxygène (DCO). Sur les sites d'études, leurs concentrations dans les EU ont suivi une évolution similaire avec des maximums atteints en été et des minimums en périodes hivernales. Pour Falkwiller ceci peut s'expliquer par l'augmentation des débits entrant dans la STEU en hiver, ce qui a eu pour effet de diluer les effluents. En sortie de FPRvv, les concentrations en DBO5 et en DCO ont été basses et proches des LQ sur les deux sites : à Lutter les concentrations moyennes en DBO5 et en DCO étaient, respectivement, de 9,91 mg/L et de 23 mg/L alors qu'à Falkwiller elles furent, respectivement, de 2,89 mg/L et de 16,56 mg/L. Les FPRvv de Falkwiller et



Figure 3.3 – Bilans hydriques des volumes entrant et sortant des STEU ainsi que des hauteurs d'eau évapotranspirée, évaporée et précipitée sur les sites de Lutter et Falkwiller.

de Lutter ont permis de dégrader la pollution organique et de maintenir des concentrations en sortie d'ouvrage relativement constantes et faibles lors de chaque campagne de prélèvement.

Pollution particulaire : Les concentrations en Matière en Suspension (MES) des EU sont comprises entre 19 mg/L et 1 408 mg/L pour le site de Lutter et entre 28,6 mg/L et 624 mg/L pour le site de Falkwiller. On remarque que ce paramètre semble être moins lié aux saisons, que ce qu'il a été précédemment observé pour la pollution organique. Notons qu'il y a de relatives fortes concentrations en périodes estivales par rapport aux périodes hivernales, ce qui s'explique par un TD plus faible à cette période. En ce qui concerne les concentrations en sortie d'ouvrages, elles étaient très faibles : entre 1,3 mg/L et 19,9 mg/L à Falkwiller et entre 1 mg/L et 44 mg/L sur le site de Lutter. Bien qu'il y eut la présence d'un événement exceptionnel le 7.Sum16, où la concentration atteignit un maximum de 1 408 mg/L, les FPRvv ont permis, pendant toute la durée du suivi, de maintenir une concentration en sortie d'ouvrage très faible.

Pollution azotée :

Azote de Kjeldahl (NTK) : Dans les EU, il y a eu des concentrations maximales pendant les étés sur les deux sites et a *contrario* des valeurs minimales en hiver. En ne considérant pas la campagne 11.Wint17, les concentrations furent comprises entre 8,98 mg/L et 73,96 mg/L pour Lutter et entre 1,6 mg/L et 80,99 mg/L pour Falkwiller. Le paramètre NTK regroupe l'azote organique et ammoniacale avec en moyenne 28,71 mg/L à Lutter et 22,86 mg/L pour Falkwiller. Lors du passage des EU à travers les FPRvv, ces formes d'azote ont été nitrifiées en NO₂ puis en NO₃. Les concentrations en NTK en sortie d'ouvrage étaient donc faibles (respectivement en moyenne 1,15 mg/L pour Lutter et 0,41 mg/L pour Falkwiller) et relativement constantes tout au long des campagnes de prélèvement.

Nitrate (NO3) : Les nitrates sont produits par les FPRvv du fait de la faible capacité de cette filière à dénitrifier. Leurs concentrations sont donc plus importantes en sortie de STEU qu'en entrée : en moyenne 2,40 mg/L en entrée contre 17,83 mg/L en sortie pour Lutter et en moyenne 1,35 mg/L en entrée contre 19,24 mg/L en sortie pour Falkwiller. Par ailleurs et tout comme les concentrations en NTK, on peut observer une saisonnalité dans les teneur en nitrates en sortie de FPRvv : les valeurs maximales ont été atteintes en été (respectivement 33 mg/L (7.Sum16) à Lutter et 43,15 mg/L (2.Sum15) à Falkwiller) et les minimales en hiver (respectivement 4,1 mg/L (11.Wint17) à Lutter et 4,6 mg/L (6.Spri16) à Falkwiller). Cette saisonnalité est la conséquence directe des variations de NTK dans les EU.

Pollution phosphorée (Pt) : Dans les EU de Lutter les concentrations en Pt ont été relativement constantes tout au long du suivi des performances d'épuration, avec une moyenne de 6,25 mg/L (sans considérer le pic de concentration le 7.Sum16 à 28,20 mg/L). En sortie de FPRvv les concentrations sont, là aussi, constantes et comprises entre 2,4 mg/L et 5,13 mg/L. Enfin, on peut remarquer que

bien qu'il y a eu cette concentration exceptionnellement importante à la campagne d'échantillonnage du 7.Sum16, en entrée de FPRvv, les eaux en sortie présentait une faible valeur qui était égale à celles observées lors des autres prélèvements. Pour le site de Falkwiller, les concentrations en entrée et en sortie d'ouvrage ont été plus variables que sur Lutter. En effet ces dernières étaient comprises entre 0,69 mg/L (5.Wint16) et 9,57 mg/L (8.Sum16) dans les EU et entre 0,66 mg/L (5.Wint16) et 5,51 mg/L (3.Aut15) dans les eaux en sortie. Enfin, sur ce site il semblerait qu'il y a une saisonnalité marquée des concentrations en Pt dans les EU. Une phénomène de dilution des eaux peut en être la cause pour les campagnes de 4.Wint16, 5.Wint16 et 11.Wint17 (voir TCH dans la figure 3.2 page 192). En revanche pour la campagne du 6.Spri16, le TCH ne peut expliquer cette observation.



Figure 3.4 – Évolution des concentrations en polluants usuels (en mg. L^{-1}) lors des campagnes de prélèvement sur les sites de Lutter et de Falkwiller, avec : les concentrations des eaux en entrée de STEU en gris, les concentrations des eaux en sortie de STEU en bleu, DBO5 = Demande Biologique d'Oxygène en 5 jours, DCO = Demande Chimique en Oxygène, MES = Matière En Suspension, NTK = Azote de Kjeldahl, NO₃ = Nitrate et Pt = Phosphore total.

- D'un de point de vu général, les concentrations en sortie de FPRvv sont conformes aux :
- attentes réglementaires de traitement propres à chaque site et décrites dans le tableau 1.4 page 73;
- observations de fonctionnement et des performances des FPRvv du bassin Rhin-Meuse décrites par l'AERM [7].

3.1.4 Épuration des polluants usuels par les FPRvv

Dans cette partie, les concentrations en nitrate ne sont pas considérées, du fait de la dénitrification incomplète par les FPRvv (présence de rendements d'épuration fortement négatifs). Cependant, le paramètre NGL est, quant à lui observé, car il permet d'appréhender l'ensemble de la pollution azotée (NTK, nitrites et nitrates) et est un paramètre représentatif du bon fonctionnement des ouvrages pour cette filière. Les rendements d'épuration des FPRvv sont rapportés respectivement dans les figures 3.5 (a.) et (b.) et 3.5 ci-après.

Rendements d'épuration constants : Pendant ces deux années de suivi des performances d'épuration, on remarque que les deux sites présentaient des rendements d'épuration relativement stables



Figure 3.5 - Rendements d'épuration des polluants usuels, avec : (a.) FPRvv de Falkwiller, (b.) FPRvv de Lutter ainsi que DBO5 = Demande Biologique d'Oxygène en 5 jours, DCO = Demande Chimique en Oxygène, MES = Matière En Suspension, NGL = Azote global, NH₄ = Azote ammoniacale, NTK = Azote de Kjeldahl et Pt = Phosphore total.

pour la pollution organique, particulaire et en NTK. En effet l'abattement en DBO5 et en DCO furent, en moyenne et respectivement, de 93 % et de 89 % pour Lutter et de 98 % et 91 % pour Falkwiller.

Les MES ont été, quant à eux, éliminées à hauteur de 97 % pour Falkwiller et 62 % pour Lutter. Il est à noter qu'à Lutter, il y a eu un rendement négatif le 11.Wint17 de -161 % dû aux fortes précipitations (voir le TCH dans la figure 3.1 page 191) ce qui a conduit à une faible concentration dans les EU (71 mg/L). Il y a eu aussi un changement d'alimentation du filtre du second étage par l'exploitant de la STEU lors des prélèvements, ce qui peut expliquer une valeur anormalement élevée en MES en sortie de STEU (décrochage du biofilm, se développant dans les massifs filtrants, lors des premières bâchées).

Les rendements d'épuration en NTK étaient en moyenne de 89 % mg/L et 87 % mg/L pour les FPRvv de Lutter et de Falkwiller. A noter que sur ce dernier site, il y a eu un rendement anormalement faible le 7.sum16 à 64 % dû à une concentration en NTK en sortie de FPRvv relativement importante (13,7 mg/L).

Rendements d'épuration variables : Pour les deux sites, ces rendements concernent le NGL et le Pt. L'évolution de ces paramètres au cours du suivi est illustrée, respectivement, dans les figures 3.6 (a.) et (b.) page 196 et dans les figures 3.7 (a.) et (b). pour le Pt page 196.

NGL: A Lutter, on peut observer que ces rendements d'épuration ont eu des valeurs maximales aux campagnes faites en automne. Aussi, les valeurs les plus faibles ont été obtenues pendant les campagnes réalisées en été, là aussi pour les deux années. Ceci s'explique par des concentrations en NO_3 , en sortie de FPRvv, plus importantes en été (voir partie 3.1.3 page 192). A Falkwiller, sur les trois rendements d'épuration négatifs de NGL, celui du 5.Wint16 a été fait lors d'un important TCH (voir figure 3.2 page 192) ce qui a conduit à des concentrations en NO_2 en entrée et en sortie très proche. Les abattements en NGL du 2.Sum15 et 8.Sum16 ont été négatifs à cause d'une importante production de NO_3 par les FPRvv (respectivement -7 718 % et -6 733 %), elles mêmes dues, à une très bonne nitrification de NTK (100 % pour les deux campagnes.)

Pt : A Lutter, la campagne du 11.Wint17 étant réalisée dans des conditions anormales de fonctionnement, le rendement d'épuration du Pt correspondant n'est pas représentatif (EU trés diluées). On peut noter la présence d'une variation des rendements tout au long des deux années de suivi avec une fréquence saisonnière. En effet, les meilleurs abattements sont obtenus en périodes estivales et ont diminué progressivement jusqu'à leur minimum en fin d'été et début automne. Sans prise en compte de la campagne de mesure du 11.Wint17, la moyenne de l'abattement était de 42 % et compris entre 14 % et 88 %. A Falkwiller, il n'y a pas eu de rendement d'épuration négatif d'observé. Ils furent compris entre 4 % (5.Wint16) et 82 % (7.Sum16), avec une moyenne de 47 %. Tout comme à Lutter on peut observer une saisonnalité dans la variation de ces abattements avec les valeurs importantes en été et les plus faibles en hiver. Ces tendances sont corrélées aux variations des concentrations observées dans la partie 3.1.3 page 192. Que ce soit sur le site de Lutter ou de Falkwiller, les rendements d'épuration répondent aux :

- attentes réglementaires de traitement propres à chaque site et décrites dans le tableau 1.4 page 73;
- observations de fonctionnement et de performances des FPRvv du bassin Rhin-Meuse décrites par l'AERM [7].

Néanmoins, on a remarqué que selon le polluant considéré, il y avait de fortes variations des concentrations dans les EU ainsi que dans les performances d'épuration des FPRvv. Il est alors possible de se questionner sur l'influence des fluctuations des concentrations sur les rendements d'épuration observés.



Figure 3.6 – Évolution des rendements d'épuration de l'azote global (NGL) par les FPRvv de (a.) Lutter et de (b.) Falkwiller.



Figure 3.7 – Évolution des rendements d'épuration du phosphore total (Pt) par les FPRvv à Lutter (a.) et à Falkwiller (b.).

3.1.5 Influences des concentrations dans les EU sur les capacités d'épuration

Pour établir une relation de cause à effet entre les concentrations des eaux et les capacités d'épurations des FPRvv, l'étude des moyennes des concentrations en entrée et sortie d'ouvrage, des rendements d'épuration ainsi que leur variations (écarts-types) est proposée par l'intermédiaire d'une Analyse en Composantes Principales (ACP) (voir les figures 3.8 et 3.9 page 197).

Pour les deux sites, on peut observer que :

- toutes les variables sont fortement corrélées du fait qu'elles sont représentées proche du cercle de corrélation,
- les concentrations en entrée (Cin) ou en sortie (Cout) ont tendance à varier dans le même sens que leurs variations associées (respectivement ETCin et ETCout). En d'autres termes, à une concentration moyenne importante d'un polluant contenu dans les EU ou traitée, il lui est associé une forte variabilité dans le temps. On retrouve ici l'observation précédemment faite sur les variations de concentrations liées aux saisons. A noter toutefois, que cette tendance est moins marquée sur le site Lutter pour ce qui est des EU;

- sur le site de Falkwiller, les concentrations en entrée de FPRvv n'influencent pas celles mesurées en sortie de FPRvv. Sur le site de Lutter, il semblerait qu'il n'y a pas de relation entre les concentrations en entrée et celles en sortie;
- les rendements d'épuration (Rend) des ouvrages de Lutter et de Falkwiller ne sont pas corrélés aux concentrations des eaux en entrée et en sortie d'ouvrage;
- les variations de rendement (ETRend) des FPRvv de Falkwiller sont négativement corrélées au rendements d'épuration de la STEU, ce qui se traduit par des valeurs de rendement d'épuration importantes associées a une faible variabilité de ces dernières à travers les différentes saisons. Dans le cas de Lutter, il n'y a pas de corrélation sur ce dernier point.



Figure 3.8 – Analyse en composantes principales des rendements d'épuration, des concentrations entrées et sorties de la ZRV de Lutter, avec : Rend= rendement d'épuration moyen, Cin : concentrations en polluants usuels en entrée de FPRvv, Cout : concentrations en polluants usuels sortie de FPRvv et ET : les écarts-types associés.



Figure 3.9 – Analyse en composantes principales des rendements d'épurations, des concentrations entrées et sorties de la ZRV de Falkwiller, avec : Rend= rendement d'épuration moyen, Cin : concentrations en polluants usuels en entrée de FPRvv, Cout : concentrations en polluants usuels sortie de FPRvv et ET : les écarts-types associés.

Ces résultats mettent en évidence que les concentrations en entrée de FPRvv n'influencent ni la qualité des eaux en sortie d'ouvrage, ni les rendements d'épuration des FPRvv. Ces filières de traitement apparaissent donc comme relativement robustes aux variations des concentrations saisonnières des EU. Les FPRvv permettent de répondre aux attentes de traitement pour lesquels ils ont été dimensionnés. De plus, il apparait que cette filière est robuste à travers les différentes saisons de fonctionnement. On peut maintenant se demander ce qu'il en est des performances d'épuration des ZRV pour les polluants usuels qui n'ont pas été dégradés par les STEU en amont.

3.2 Les performances d'épuration des ZRV

Le fonctionnement des deux ZRV a été approché par l'étude croisée des paramètres suivants :

- conditions météorologiques au droit des sites;
- volumes entrant et sortant des ouvrages;
- paramètres physico-chimiques des eaux en entrée et sortie des ZRV;
- concentrations des polluants usuels des eaux entrant et sortant des ZRV;
- mesure des modèles d'écoulement des deux ZRV faites en février 2015.

Dans un premier temps l'objectif, fut de connaitre les performances d'épuration de chacun des deux sites vis-à-vis des polluants usuels tout en considérant les différentes variations des paramètres liés directement ou indirectement aux saisons. Dans un second temps, grâce à leur différente typologie (mare et « mare puis noue ») et à leurs performances d'épuration respectives, nous avons pu mettre en lumière l'importance de la géométrie des ouvrages pour améliorer les capacités d'épuration ainsi que des règles de conception.

3.2.1 Seasonality vs. typology in SFTW : battle of the influences on global performances

Ces résultats ont été valorisés à travers une publication scientifique « Seasonality vs. typology in SFTW : battle of the influences on global performances » et est en cours de soumission *Wetlands*. L'article est intégré dans ce mémoire ci-après.

Seasonality vs. typology in SFTW: battle of the influences on global performances

Maximilien NUEL^{a,b}(mnuel@engees.eu), Julien Laurent^a(julien.laurent@engees.unistra.fr), Paul Bois^a(p.bois@unistra.fr), Dimitri Heintz^b(dimitri.heintz@ibmp-cnrs.unistra.fr), Adrien Wanko^a(wanko@unistra.fr) (corresponding author)

^a Icube, UMR 7357, ENGEES, CNRS, Université de Strasbourg, 2 rue Boussingault 67000 STRASBOURG, France
 ^b Plant Imaging and Mass Spectrometry, Institut de Biologie Moléculaire des Plantes, UPR 2357, CNRS, 12 rue du Général Zimmer, 67084 STRASBOURG, France.



Abstract

In France, Surface Flow Treatment Wetlands (SFTW) are commonly located between the waste water treatment plant (WWTP) and the receiving aquatic environment. They are not considered as a regulatory treatment step and there is currently no established design and sizing rule since feedbacks on ageing effects and removal efficiency is still lacking. This study presents the results of sampling campaigns carried out during 18 months on effluent and influent of a pond and a vegetated ditch. Eight major pollutant concentrations, continuous flow-rates, as well as physico-chemical and weather data were monitored on both sites. One tracer study was also carried out on each site. Correlations between seasonality and typology on SFTWs global performances were highlighted. The initial geometry is one of the major parameters to improve SFTW removal

ability of major pollutants. The pond is poorly vegetated on its bed and during summer, there is a high duckweed development which strongly limits photodegradation. Whereas in the vegetated ditches, oxygenation is positively impacted by: bed and banks strongly vegetated and short distance of stirred flow that allows turbulent flow regime. Finally, for 60% campaigns the SFTWs, typology is more significant than the seasonality to explain SFTW behaviors and global performances.

Keywords: Surface Flow Treatment Wetland; Seasonality; removal efficiency; typology; residence time distribution; hydraulic behavior

Highlights:

- SFTW typologies impact differently removal efficiencies, notably nitrate pollutants
- High redox potential values are the target for good treatment on total nitrogen
- Inlet SFTW Total Nitrogen is almost composed by nitrate and has seasonal variation
- SFTW typology is more significant than seasonality to explain global performances
- The focus should be on redox potential value to improve SFTW removal ability

Nomenclature

 λ : initial time

NO₃: Nitrate σ_{c}^{2} : RTD variance Pe[.] Peclet number Θ: dimensionless volume PE: People-Equivalent τ : Theoretical residence time PCA: Principal Component Analysis QL: Quantification Limits \overline{t} : Mean residence time HAC: Hierarchical Ascending Classification R: Tracer recovery **RE:** Removal Efficiency ATR: Tracer Retention by Area **RTD:** Residence Time Distribution Aut: Autumn SPA: Specific Peak Attenuation BOD: Biological Oxygen Demand STR: Specific Tracer Retention C: Tracer concentration Sum: summer C_{max}: Maximal tracer concentration TSS: Total Suspended Solid C(t): Tracer concentration at time t SFTW: Surface Flow Treatment Wetland COD: Chemical Oxygen Demand E(t): Residence Time Distribution (RTD) Spri: Spring t: Time moment considered Mout: Total mass of recovered tracer TKN: Total Kjeldahl Nitrogen N: Number of CSTRs of the TIS model

TN: Total Nitrogen TP: Total Phosphorus VFCW: Vertical Flow Constructed Wetland V_{out} : Cumulative outlet water volumes V_{sys} : system volume Wint: winter WWTP: Waste Water Treatment Plant

1 Introduction

1.1 SFTW in French context

Surface Flow Treatment Wetlands (SFTWs) are considered as ecological engineering treatment wetlands used for waste water and storm water treatment. SFTWs have water flowing above the surface of a permanently saturated soil in a horizontal direction, flowing through macrophytic vegetation [1]. SFTW generally have a shallow sealed basin or sequence of basins and water surface above the substrate [2]. In France, since 2009, there is an increase of SFTW labelled as "Planted Discharge Areas" [3] that are built between the Wastewater Treatment Plant (WWTP) and the receiving aquatic environment. They are considered as a complementary treatment to WWTP but there are no envisioned regulatory removal efficiencies. Considering international references, this study approaches the cases of a pond and a vegetated ditch as aquatic systems. Nevertheless, to be consistent with French context and previous studies [4]–[6], SFTW acronym is used in this study.

1.2 SFTWs outcomes and expected treatment processes

The main ecosystem services we are looking at are the regulating-related ones [7]: (i) particulate matter retention: Total Suspended Solids (TSS) due to WWTP by-pass (overflow during rain events for combined sewer systems) or secondary clarifier failure, (ii) limitation of hydraulic and pollutants loads to surface waters through infiltration, evapotranspiration or evaporation [8], (iii) hydraulic peak attenuation in order to protect surface water bodies from erosion and washout, (iv) additional pollutant mitigation: in this case, the wetland acts as a polishing step usually focusing on nutrients, pathogens and micro-pollutants removal [9]. The main mechanisms likely to be involved are [10]: infiltration, evapotranspiration, biological degradation, nutrients uptake by plants, photo-degradation or transformation and settling.

1.3 Short review on SFTWs hydrodynamics, physico-chemical behaviors and pollutant removal efficiency

The SFTWs efficiency depends on the residence time of contaminants inside the system [11]–[13]. However, there is no established design and sizing rule for this kind of treatment wetland at present since (i) they are built on remaining space after WWTP construction, (ii) it is a nature-based system, subject to high variability and complex interactions, (iii) feedback on ageing effects is lacking and (iv) in France they are not considered as a regulatory treatment step. Resulting surfaces and shapes may not be optimal and lead to strong non-idealities of the flow: preferential pathways, mixed zones, dead-zones as well as internal recirculation could occur and affect the wetland mitigation capacity [14]. A previous study [4] highlighted that the various sizes and shapes of SFTW strongly influence their hydrodynamic properties. Furthermore, Nuel *et al.* [6] showed that sludge accumulation is an important ageing indicator due to suspended solid accumulation, sludge and vegetation development. However, this last study suggests that there is no significant difference on pond SFTW hydraulic behavior due to seasonal effect during one year.

Concerning physico-chemical parameters dynamics inside SFTWs, the literature points out the importance of redox potential as partly governing the treatment efficiency of the system. In fact, in SFTWs, the redox potential value is notably influenced by:

- Water depth variation [15]: Hijosa-Valsero *et al.* [16] observed redox potential values between 50 and -55 mV (anoxia) respectively for the water surface and for the bottom when Navarro *et al.* [17] observed between 300 and 100 mV (aerobia) for the surface and

the bottom of another pond. Garcia *et al.* [18], [19]brought to light that the removal capacity due to metabolic process increased significantly with water depth;

- Thanks to photosynthesis, plants release oxygen by their roots into water, which increased redox potential value [20], [21]. This oxygenation process increases with the hydraulic residence time [15];
- Natural photo-degradation generates strong oxidant molecules as: -OH from NO₃, Fe(III)-carboxylate and many other strong oxidants [22] as O₂ [23] or O₂/HO₂ [24] from humic substances (tannins or lignin for example). Notably, in pond system, photo-degradation is at its maximum during summer time [25];
- Mechanical oxygenation may occur within small water falls or stirring flow but depends on local topography and feasibility.

Concerning literature on SFTWs pollutant removal, it is important to notice that the order of magnitude of pollutant load at SFTW inlet and consequently its efficiency may strongly change due to the SFTW position in the treatment process. Hence in the French context, SFTWs receive treated waste water from the WWTP rather than raw water in other contexts. Several authors reported that SFTW removal ratio of total nitrogen (TN) varies between 40 and 55 %, whereas the removal rate of total phosphorous (TP) is between 40 and 60 % [26]–[28]. In addition removal ratio were generally high for COD, BOD and bacterial pollution (80–99% removal in most cases) [29]. AFB (2017) reviewed technical and scientific studies concerning many and different kind of full-scale SFTW. Particularly, they brought to light that:

- The removal efficiency of major pollutants was low during autumn and winter season. During these periods, it is usual to observe degraded SFTWs influent quality due to: treatment process downturn (nitrification and denitrification for example) and SFTW plant seasonal leaf fall into water (increase of TSS or decrease of pollutant assimilation plant capacity);
- Nitrate removal was optimal in spring period due to plant development;
- SFTWs removal capacities were low, even negative in the case of influent concentrations close to the quantification limit;
- SFTWs water pH was generally more basic in effluent than in influent;
- Increase of dissolved oxygen due to hydraulic mixing or/and to algae development (photosynthesis)

1.4 Aim of this study

Considering this literature, there is a lack of long term SFTWs monitoring. More specifically, the cumulative effects of SFTW typology (pond or vegetated ditch) and seasonality on both hydrodynamic and pollutant removal performances is not well documented. In this study, influent and effluent of two SFTWs - a pond and a vegetated ditch - were monitored during 18 months. We first put the SFTWs treatment efficiency in perspective with i) local weather data, ii) hydrodynamic features and iii) physico-chemical parameters dynamics. Then we explained how SFTWs typology influences their pollutant removal capacity and we recommended construction guidelines.

2 Materials and method

2.1 Sites descriptions

The studied SFTWs are located in Lutter (GPS coordinates: x=1029832 y=6717415) and Falkwiller (GPS coordinates: x=1010535 y=6738280), both in Alsace, France. The upstream WWTP consist of two stages Vertical Flow Constructed Wetland (VFCW) designed and operated

according to the French guidelines [30]. Lutter and Falkwiller VFCWs receive sewage from respectively 970 People-Equivalent (PE) and 1 450 PE. Parts of storm water in collected wastewater were respectively 90 % for Lutter and more than 50 % for Falkwiller. Furthermore, many agricultural drains are still connected to Falkwiller wastewater sewer network. SFTWs geometric characteristics and typology are summarized on Table 1.

Table 1: SFTWs geometric characteristics							
	Falkwiller Lutter						
Typology	Vegetated ditch	Pond					
Slope	1/4 to 1/1	1/4					
Water depth (m)	0.1-0.3	0.1-0.2					
Width (m)	5	13					
Length (m)	95	40					
Surface (m ²)	140	750					
Surface per p.e. (m ²)	0.1	0.77					
Volume (m ³)	14	425					
Nominal theoretical residence	5	07					
time (h)	5	96					
Mud thickness (m)	pprox 0.4	0.117 (+/- 0.104)					

2.1.1 Lutter SFTW

The bottom of Lutter SFTW is made of clay to ensure watertight, as the natural soil displays a relatively high permeability. When the WWTPs were commissioned in 2009, the depth was variable inside the wetlands. Yet at the time of the experiment, the bathymetry was modified due to suspended solids settling, essentially from WWTP inlet by-pass during storm events. Natural vegetation is only present near the banks (Figure 1).



Figure 1: Operational principle (left) and May 2015 picture (right) of Lutter SFTW

The mean residence time is about 15 h (+/- 7.8 h). For more details on Lutter SFTW hydrodynamics variation with seasons, reference is made to Laurent *et al.* [4] and Nuel *et al.* [6].

2.1.2 Falkwiller SFTW

This SFTW was built by soil excavation without clay input at the bottom. It is composed by a pond followed by a vegetated ditch and another pond (Figure 2). Since the construction in 2010, there was no plant or mud maintenance. Currently this care strategy (recommended by the local Water Agency) conducted to a high plant density and important sediment deposits. The nominal theoretical residence time is about 5 h, the hydrodynamic behavior will be detailed in section 3.3.



2.2 Physicochemical parameters, flowrate and weather data monitoring

The effluent physicochemical parameters at the SFTW inlet and outlet were measured with a multi parameter probe (YSI Incorporated, Yellow Springs OH, USA). For each sampling campaign the following parameters were monitored every five minutes: pH, conductivity, temperature, dissolved oxygen and redox potential. These parameters allowed appreciating the effluent quality seasonal variations and their potential impact on pollutant removal capacities and on fluorescence measurements. SFTW inlet and outlet flow-rates were monitored continuously by built-in exponential section venturis (ISMA, Forbach, France) and ultrasonic probe (IJINUS, MELLAC, France). An *in-situ* Weather station (ADCON Telemetry, Klosterneuburg, Austria) collected weather data: rain characteristics, wind speed, air hygrometry, solar radiation and atmospheric pressure (Table 2). These data permitted to estimate evaporated volumes (due to the free water surface) by Rohwer equations [31] and evapotranspired volumes (due to plants development) by Penman-Montheith equation [32]. Hence the loss or/and gain of water were determined to achieve the water mass balance during each sampling campaign.

2.3 SFTWs hydrodynamic characteristics by fluorescent tracer campaigns

Hydrodynamic characteristics define the water flow model and dispersion regimes through the SFTWs. These hydrodynamic behaviors were determined thanks to fluorescent dye tracer experiments during autumn 2015. For details on tracer campaigns methodology please refer to Laurent *et al.* [4]. Hydrodynamic parameters like residence time distribution, dead and effective volumes and special peak attenuation were derived from tracer campaigns and allowed to compare between the two different typologies of SFTW studied here. The residence time distribution of full-scale systems depend on flow rates and system sizes. To compare various system sizes, the results acquired by the previous approach should be dimensionless on both axes [33], as shown below. The instantaneous outlet water volume (V_{out}) was introduced:

$$V_{out}(t) = \int_{\lambda}^{t} Q(t) \, dt$$

A normalized form of V_{out} was defined as a weighting factor (Θ):

$$\Theta = \frac{V_{out}}{V_{sys}}$$
 where $d\Theta = \frac{dV_{out}}{V_{sys}}$

with:

- Θ: the dimensionless volume, normed on the volume that exited the system;
- λ: initial time;
- t: time;
- V_{sys} : system volume
- 7

2.4 Sampling campaigns and pollutant analysis

Sampling campaigns began on July 2015 on both sites and took place every two months. Overall 15 sampling campaigns were achieved. 24h-sampling water samples were collected from SFTWs inlet and outlet thanks to automatic samplers (TELEDYNE ISCO, Lincoln, Nebraska). The volume of the samples was controlled by the wastewater flow in order to obtain representative average samples. The minimum sampling frequency was targeted to 150 samples during 24 hours. Knowing that a single sample corresponds to 50 mL, a 24 h-sampling water samples was about 7 or 14 liters depending on weather and flow patterns. Samples were kept using refrigerated glass bottles (0 - 3°C). Pollutants concerned in this study correspond to the ones that require monitoring following French regulation. Chemical Oxygen Demand (COD), Biological Oxygen Demand (BOD), Suspended Solid (SS), Total Kjeldahl Nitrogen (TKN), Nitrate (NO₃) and Total Phosphorus were analyzed at each campaign using standardized methods (see Table 3S on supplementary data).

2.5 Removal efficiencies and specific data treatment

SFTW removal efficiencies (RE) were calculated considering inlet and outlet pollutant concentrations as well as inlet and outlet water flow rate:

$$RE = \frac{C_{Inlet} \cdot V_{Inlet} - C_{Outlet} \cdot V_{Outlet}}{C_{Inlet} \cdot V_{Inlet}}$$

With:

- RE: Removal Efficiency (%)
- C_{outlet} : Outlet concentration (µg.L⁻¹);
- V_{Outlet} : Outlet daily volume (m³);
- C_{Inlet} : Inlet concentration (µg.L⁻¹);
- V_{Inlet} : Intlet daily volume (m³).

To calculate removal efficiency, all concentrations data were considered according to their own analytical precisions and Quantification Limits (QL) (Table 1S on supplementary data). Concentrations less than QL were considered being equal to QL. Furthermore, removal efficiencies were calculated only if inlet and outlet concentrations belonged strictly to different intervals. If not, removal efficiency was considered as zero.

2.6 Statistical analysis

Statistical analyses were carried with R software [34]. More specifically, inlet and outlet flowrate, weather and physico-chemical data were analyzed by statistic tests; if data were normally distributed the Student test was performed, if not the Wilcoxon test was applied.

3 Results and discussions

First of all, local weather data and water budget seasonal variations are studied to feature seasonal impact on SFTWs. Then, the own SFTW typology is described thanks to hydrodynamic behavior measurement. Finally, inlet and outlet physicochemical parameters, pollutant concentrations and removal efficiencies are correlated with significant seasonal parameters and with SFTW typologies to feature specific removal efficiency behaviors according to SFTW design.

3.1 SFTWs local weather data

During sampling campaigns, weather conditions were significantly different between SFTWs site considering barometric pressure, hygrometry, wind speed (p - value = 2.2E - 16) and air

temperature (p - value = 0.01). However, solar radiation was not significantly different (p - value = 0.92) due to the relative short distance between both sites: around 30 km as the crow flies.

Table 2 : Weather data (+/- Standard deviation) recorded during sampling campaigns. For each campaign, the table
displays average values for air temperature, hygrometry and wind speed while solar radiations are summed. Following
abbreviations were used: Spri: Spring; sum: Summer, Aut: Autumn and Win: Winter. Each campaign is identified by its
rank, the season and the year, 1. Sum15 means the first campaign during summer 2015.

Season	Month	Site	Temperature (°C)	Solar radiation (W/m ²)	Hygrometry (%)
1 Sum 15	I.J.	Falkwiller	24.1(+/- 5.7)	32,219.1	69.2 (+/- 22)
1.Sull15	July	Lutter	21.9 (+/- 6)	31,103.7	64.6 (+/- 21.1)
2 Sum15	Sontombor	Falkwiller	12.9 (+/- 3.8)	12,150	84.4 (+/- 14.1)
2.5um5	September	Lutter	15 (+/- 3.9)	18,589.6	79.9 (+/- 16.1)
2 4+15	November	Falkwiller	7.2 (+/- 1.3)	3,149.8	99 (+/- 1.7)
5.Aut15	November	Lutter	-2.3 (+/- 3.4)	6,919.2	88.2 (+/- 9.8)
4.Wint16	January	Falkwiller	5.7 (+/- 3.1)	7,002.9	80.6 (+/- 14.5)
5 Windle	Marah	Falkwiller	1.1 (+/- 1.3)	13,113.4	94.5 (+/- 6.9)
5. W IIII 10	Iviai ch	Lutter	2.9 (+/- 3.8)	11,769.6	81.9 (+/- 13.6)
6.Spri16	May	Falkwiller	16.6 (+/- 3.3)	11,130.3	82.8 (+/- 20.4)
7 Sum16	T., I.,	Falkwiller	22.6 (+/- 6)	30,432	75.5 (+/- 21.2)
/.Sum10	July	Lutter	15.1 (+/- 3.1)	8,229.4	88.8 (+/- 9.3)
0.0	C and analy an	Falkwiller	15 (+/- 3)	10,319.8	89.5 (+/- 12.1)
8.Sum10	September	Lutter	20.8 (+/- 5.6)	16,674	76.5 (+/- 17.8)
9.Aut16	November	Lutter	-0.5 (+/- 3.2)	6,489.8	91.9 (+/- 8.2)

According to air temperature, experiments could represent the performance in each season. It can be noticed that there were rainy events on March and May 2016 for Falkwiller SFTW and July 2016 for Lutter one.

3.2 Water budget and peak flow rate attenuation

Flow-rate measurements ensured automatic samplers for sampling. The data treatment highlights daily inlet, outlet and water balance volumes. Furthermore SFTW water balance studies highlight flow-rate reductions by infiltration, evaporation, evapotranspiration and water stock variations. Inlet and outlet flow rates were statistically different. This is mainly due to outlet flow attenuation. Considering each SFTW, total inlet volumes were different for all campaigns due to seasonal effects (Figure 3). In fact spring and winter period were propitious to rainy days that increase infiltrated water through the sewer network. Furthermore, Falkwiller SFTW presented the highest variability of total inlet volume due to its typology that allows water infiltration and the density of vegetation that modifies the water budget thanks to evapotranspiration. During sampling campaigns, SFTW peak flow attenuation was about 22% for Falkwiller and 9% for Lutter. Evaporation and tidal range impacted the water budget in Lutter whereas evapotranspiration and infiltration are issues in Falkwiller SFTW. A large flow reduction can be noticed during September and November 2016 in Falkwiller, respectively: 73% and 86%. That came from dike holes near the SFTW outlet, which created hydraulic shortcuts.



Figure 3: SFTWs water budget: total inlet and outlet volumes (left axis) and evaporation, potential evapotranspiration and rainfall (mm) (right axis) during seasonal sampling campaigns.

Differences in typology (pond and vegetated ditch) and seasonal inlet and outlet flow-rate appear to clearly impact the SFTWs water budget. Do these differences typology influence the hydrodynamic behaviors?

3.3 SFTWs hydrodynamic behavior

In this section, results from the two tracer campaigns are presented to compare the hydraulic models of the two systems.

3.3.1 Quantitative comparison of transport parameters

Previous studies highlighted a different hydrodynamic behavior according to seasonal and aging effect on Lutter pond hydrodynamic [6]Average residence times were always lower than theoretical ones because of the presence of dead volumes (stagnant water and suspended solids settling). Furthermore, thanks to Peclet Number: (i) Lutter pond was characterized by large recirculation due to pond shape and by high overall dispersion [4] whereas (ii) Falkwiller SFTW had more advective transport. Table 3 summarizes transport parameters derived from RTD data.

Table 3: Transport parameters derived from RTD analysis for Lutter and Falkwiller during winter 2015 with: R: mass recovery rate, t_1 : first time outlet tracer detection, $t_{50\%}$: time when half mass tracer is recovered, τ : nominal residence time, \bar{t} : mean residence time, C_{max} : tracer concentration maximal, SPA: specific peak attenuation, STR: specific tracer retention. ATR: tracer retention by area. Pe: Peclet number and N: number of CSTRs of the TIS model.

	Parameters	Lutter	Falkwiller
Mass	R (%)	49.65	67.61
recovery		19100	0,101
Time	t ₁ (h)	2.3	0.4
indicators	t _{50%} (h)	27.3	0.8
	Concentration peak time (h)	13.47	23.70
	au (h)	96.2	5.1
	\overline{t} (h)	24.5	0.8
	Tracer mass recovering at \overline{t} (%)	43.7	62.1
	Short-circuiting index (%)	2.3	6.8

Volumes	Average inlet flowrate (l/s)	1.2	4.4
	Average outlet flowrate (l/s)	1.2	2.7
	Effective volume calculated from RTD (m ³)	108.1	8.2
	Dead volume (m^3)	316.9	41.8
Pollutant	C _{max} (µg/l)	516.49	539.03
attenuation	SPA (mg mg^{-1})	0.28	0.19
	STR (%m ⁻³)	1.18E-01	6.48E-01
	ATR ($\%m^{-2}$)	6.71E-02	2.57E-01
Modeling	Pe	1.73	1
	σ^2 (s ²)	1.16	1.16
	Ν	1.0	1.72

3.3.1.1 Retardation time, short-circuiting index and dead volume

For both sites, average hydraulic residence time (\bar{t}) were less than theoretical residence time (τ) due to significant dead zones defined as a region of stagnant or no flow, to plants roots development or to sediments accumulation. On Lutter SFTW, \bar{t} was four times smaller than the theoretical value τ due to 317 m³ (74 %) estimated of dead volumes. This important volume was principally the consequence of aging effect and particularly sedimentation [6]. In Falkwiller SFTW, \bar{t} was almost seven times smaller than the theoretical value τ , due to estimated 41 m³ (84 %) of dead volumes caused by strong development of plants during autumn and sediments accumulation. The retardation time or minimum travel time (t₁) is defined as the shortest time for water to move from the inlet to the outlet. Short-cutting index also considers t₁: it is the ratio of t₁ over the nominal hydraulic residence time τ . In Falkwiller case, shortcutting was estimated at 6.8 % whereas for Lutter SFTW it was at 2.3 %. This suggests that this wetland behaves closer to a continuous stirred tank reactor than a plug-flow reactor [35].

3.3.1.2 Flow patterns, dispersion regimes and pollutant attenuation

Calculated Peclet numbers (Pe) allowed to distinguish different mixing regimes: convective or dispersive flow. It was the lowest on Falkwiller SFTW, indicating a high overall dispersion, likely due to velocities heterogeneities through the vegetated ditch. In Lutter SFTW and during winter, lower vegetation density is related to less dispersive flow regime, comparatively to hydrodynamic behaviors during autumn [6]. Moreover, RTD analysis allowed to extrapolate pollutant behavior inside SFTW. In fact, tracer compound can be assimilated to a dissolved pollutant. This approach permitted to calculate: Specific Peak Attenuation (SPA), Specific Tracer Retention (STR) and Tracer Retention by Area (ATR) for each SFTW. A highest SPA value was observed in Lutter (0.28), which suggested a better ability to reduce pollutant concentration. Nevertheless STR and ATR indicators on Falkwiller site presented a better tracer mass retention ability considering volumes and surface. Finally, tracer campaigns highlight a different hydrodynamic behavior due to their typology. These observations should have different influences on water physico-chemical parameters, water quality and treatment processes.

3.4 Physicochemical parameters affected by SFTW typology

Inlet and outlet physicochemical parameters were being monitored during each sampling campaign: pH, temperature, conductivity, redox potential and dissolved oxygen. Actually, redox potential measurements allow to characterize water as oxidizing (high values) or reducing (low value) environment. For example, in oxidizing environment TKN compounds are oxidized to NO₂ and NO₃ thanks to the nitrification process. Furthermore all these parameters characterize SFTWs surroundings impact on influent and can highlight removal process. Considering all these

physicochemical parameters (Figure 4), their variability was higher at the outlet as for water temperature parameter: on 1.sum 15 the inlet average was at 9.12 °C (+/- 0.17 °C) whereas the outlet average was at 6.19 °C (+/- 29 0.92 °C) for Lutter case. SFTW processes seemed to be more influenced by daily weather variation.

According to seasons, inlet water temperature, dissolved oxygen and redox potential parameters were significantly impacted by Lutter SFTW while only inlet water pH and redox potential parameters were significantly impacted by Falkwiller SFTW. These differences are explained by SFTWs typology that impact their sensitivity with the meteorological variation, the vegetation development, and their nominal hydraulic residence time (see 1.3 Short review on SFTWs hydrodynamics, physico-chemical behaviors and pollutant removal efficiency) as described on introduction part. We can see that Lutter SFTW had a strong impact on dissolved oxygen and redox potential parameters (p - value = 2.2E - 16 for both parameters). Indeed, for all sampling campaigns, the variability of these parameters at the outlet is larger than at the inlet. Knowing that the redox potential can be assimilated to the ability of an environment to be oxidant or reductive, this variability should impact the change in biochemical processes inside Lutter SFTW. Two hypotheses can support these observations:

(i) hydraulic pathway and mixing: hydrodynamic behavior highlighted retention time distribution as typical system with large internal recirculation [4]. Due to the relatively rapid recirculation compared to preferential path flow, the wetland is acting as one large stirred tank; hence the observed RTD (*see 3.3 SFTWs hydrodynamic behavior*) is simply the superposition of the recirculation pattern and the exponential decay of a continuous stirred tank reactor (Levenspiel 1999). In Falkwiller SFTW, by contrast, lower value of Peclet number indicates that hydrodynamic behavior was characterized by convection flow regime. That is confirmed by important shortcutting index (6.8 %) (Table 3).

(ii) the pond presents gentle slopes (Table 1) that encourage the development of many different kind of plants (Dwire *et al.* 2006) contributing to water oxygenation. Furthermore due to these gentle slopes and to over depth (Lutter SFTW), the pond has different water depths that influence significantly dissolved oxygen and redox distribution (Song *et al.* 2009). Considering different water depths, redox potential in a pond may vary from -55 mv to 200 mV (Hijosa-Valsero *et al.* 2010; Navarro *et al.* 2011). In addition, Falkwiller SFTW is a vegetated ditch that receives the highest influent flowrate (Figure 3), hence its short hydraulic residence times did not allow significant impact on influent physicochemical parameters.

Comparing influent and effluent physicochemical parameters, we cleary observe that there was different impacts due to SFTWs typology. Should these differences on physico-chemical parameters dynamics in both SFTWs impact significantly the pollutant removal?



3.5 **Pollutant concentrations and removal efficiencies**

3.5.1 Seasonal variations of influent pollutant concentrations

As it can be observed (Figure 5) inlet BOD5, COD and TSS concentrations were buffered by the upstream WWTP, this regardless the season. Nevertheless an exception occurred on Lutter inlet concentration for the summer 2016 campaign considering BOD5, COD, TSS and TKN pollutant, due to a rain event (10.2 mm) during the 24h-sampling campaings, the upstream WWTP by-pass was solicited and raw wastewater directly reached the SFTW. However, Lutter SFTW permitted to reduce these concentrations before they were released to the river. During many sampling campaigns at Falkwiller, there were *Myocastor coypus* wading near the SFTW outlet thus increasing the water turbidity. In fact, outlet TSS concentrations where higher than inlet ones during 7/8 of sampling campaigns. Furthermore this wetland had an important mud deposit due to ageing affect [6] which reduced the mean residence time (Table 3).



Figure 5: SFTWs concentrations of pollutants with grey points for influent concentrations and blue points for effluent concentrations

It can also be noted that the values of TKN, NO₃ and TP in influent and effluent were higher in summer and lower in winter period regardless the wetland. Also VFCW TKN inlet concentrations were highest during summer periods that conduced to a better nitrification (NO₃ production) on the outlet VFCW. According to Maltais-Landry *et al.*, nitrification and denitrification processes are stimulated by high air and water temperature. Furthermore, Riley *et al.* [37] showed a seasonal variability of TKN removal in planted or unplanted control wetland. Gersberg *et al.* demonstrated that higher aquatic plants can play a significant role in nitrogen removal waste water treatment by wetland systems. These elements suggest that there are direct and indirect seasonal effects on the treatment process but it may be system dependent.

3.5.2 Removal efficiencies and inlet SFTW concentrations dependencies

Lutter SFTW appeared on the one hand to ensure supplement removal capacities for NO_3 and TP (Table 2S and 3S on supplement data). On the other hand, there was a negative impact on BOD5, COD, TSS and TKN pollutant according to their removal efficiency rates. Nevertheless, the influent concentrations were low (Figure 5) thanks to a good removal efficiency from the

upstream WWTP. Concerning Falkwiller SFTW, it seemed to have a positive impact on water quality for TKN, NO₃ and Pt. It can be noted that (i) the upstream WWTP produced NO₃ compound as mentioned before with Lutter, (ii) weak removal efficiencies were correlated to poor inlet pollutant concentrations too and (iii) the presence of animals like *Myocastor coypus* in the SFTW can increase water turbidity.

3.5.3 Descriptive analysis of SFTWs behaviors and their global performances

Statistical analysis including SFTWs effluent concentrations, significant physicochemical parameters (water temperature, dissolved oxygen, redox and pH) and significant weather data (barometric pressure, hygrometry, wind speed and air temperature) was performed to evaluate the similar behaviors and explore predominant impacts on the overall performances: typology or seasonality? Hierarchical Ascending Classification (HAC) is a statistic tool which gathered individuals in a population in homogeneous groups (named clusters): two individuals belonging to the same group have similar behaviors whereas two individuals belonging to different groups have different behaviors. Furthermore distinct correlation ellipses from HAC clusters highlight a significant difference. HAC highlighted three groups (Figure 5.a). Groups or ellipses 2 and 3 assemble respectively then separately Falkwiller and Lutter sampling campaigns whereas ellipse or group 1 results from the two sites, different season and year. Furthermore these groups were significantly different (Figure 5.b). Finally it can be concluded from these illustrations that, for 9/15 campaigns the SFTWs, typology is more significant than the seasonality to explain SFTW behaviors and global performances. Hence for the remaining 6/15 campaigns, it is not possible to point out the respective share of typology and seasonality on the SFTWs behaviors.



Figure 6: a. HAC and b. correlation ellipses associated with Falkwiller and Lutter: outlet concentrations and significant physicochemical and weather parameters.

HAC-defined groups have been described in Table 4 where all p-values, corresponding to the test of the following hypothesis: "The mean of the category is equal to the overall mean", were inferior to 0.05. Furthermore an absolute high v.test value means a strong representativity of the variable to describe the considered group.

Group1 was characterized by effluent low concentrations throughout sampling campaigns and particularly for TP, BOD5, NO_2 and NO_3 pollutants, which are listed from smallest to largest v.test value. This group was composed by Falkwiller campaigns performed during different

seasons, but all during 2016. Group2 gathered Lutter campaigns due to their height wind speed (v.test=2.54) and redox value (v.test=2.04) but also to low atmospheric pressure (v.test -2.59). In fact, in contrary to Falkwiller SFTW which is surrounded by forest, Lutter one was built in a clear area in the middle of agricultural fields without any tree. In addition, according to wind direction and direction flow, wind parameter can strongly impacted hydrodynamic behavior as mixing parameter for example [39], [40]. Finally group 3 brought Falkwiller and Lutter campaigns together. This group was characterized by important nitrate concentrations (TN), mostly composed by nitrate compound (Figure 5) and high COD concentrations too. In contrast to group1, group2 individuals were described by a low redox potential value.

HAC interpretation highlighted that low nitrate concentrations and high redox potential parameter are the variables that permitted to differentiate and characterize respectively Falkwiller and Lutter sites. Also, thanks to group 3 significate variable descriptions, we can note that the mixt of site and season was gathered because of strong NO₃ concentrations and weak redox potential value that emphasis the missing of significant elements to differentiate the two different sites.. Furthermore, SFTW removal pollutant abilities are correlated with mean residence time of water (Su *et al.* 2009) which is function of SFTW geometric and influent flow rate [11], [13].

Table 4: HAC groups characterizations where: v.test: comparison of mean variables in category to overall mean by
considering variable variance, Mean in category: the average of a variable in the groups; Overall mean: the average of the
variable for the whole data set: sd: the associated standard deviations

	Variables	v.test	Mean in category	Overall mean
	NO ₃	-2.06	8.6 (+/- 3.15)	21.97 (+/- 14.66)
l dr	NO_2	-2.10	0.06 (+/- 0.03)	0.27 (+/- 0.23)
Grou	BOD5	-2.23	2 (+/- 1.73)	7.95 (+/- 6.01)
\cup	ТР	-3.13	1.19 (+/- 0.47)	3.13 (+/- 1.4)
ıp 2	Wind speed	2.54	0.9 (+/- 0.12)	0.52 (+/- 0.39)
irou	Redox	2.04	141.75 (+/- 36.41)	110.09 (+/- 41.15)
0	Pressure	-2.59	965.65 (+/- 5.09)	976.59 (+/- 11.17)
~	NO ₃	3.15	37.1 (+/- 10.31)	21.97 (+/- 14.66)
the 3	TN	3.00	43.57 (+/- 14.45)	26.58 (+/- 17.33)
Jroi	COD	2.55	27.67 (+/- 6.26)	22.4 (+/- 6.3)
Ŭ	Redox	-2.53	76 (+/- 9.78)	110.09 (+/- 41.15)

Lutter and Falkwiller sites have clearly different designs (*see 2.1 Sites descriptions*) that caused different hydrodynamic characterization (Table 3) and lead to different impacts on water treatment process too (Figure 4, Figure 5and Table 4). With focus on redox potential value and nitrate concentrations associated to hydrodynamic parameters, this should bring new elements to understand SFTW removal efficiencies specifications. Thanks to Principal Component Analysis (PCA) approach (Figure 1S on supplement data), effluent redox values and ratio of pollutant concentrations (effluent by influent) were correlated. More than 60% of the samples' variability was explained on the two first axes. BOD, COD, TSS, TN and NO₃ were close to the correlation circle, which means these variables were strongly featured. On one hand, this PCA logically pointed out that NO₃ and TN concentration ratios were negatively correlated with TKN ratios. In fact, the TN in SFTW effluent mainly stems from TKN oxidation. Furthermore, BOD, COD, TSS and TP concentrations ratios were strongly and positively correlated with each other but not with
nitrogen compounds ratios. On the other hand, important redox potential values indicated slight or confirmed oxidizing conditions.

The results above show that Falkwiller and Lutter SFTW are typically a mixt of above findings. Indeed: firstly, Lutter SFTW is poorly vegetated on its bed and during warm and sunny time, there is a high duckweed development which strongly limits photo-degradation. In fact, during the warm period and duckweed development, the outflow redox potential was always lower than in influent (Figure 4). Without duckweed, effluent redox potential was not significantly different from influent one. This plant presence could explain why, although the residence time is fairly high and varying water depths are encountered, the system is not strongly oxidizing as explained by [15]. Secondly in Falkwiller SFTW, oxygenation is positively impacted by: (i) bed and banks strongly vegetated by different kind [20], [21], variety and family plants, (ii) short distance (one meter long) of stirred flow due to local topography that allow turbulent flow regime and (iii) presence of small pond at the beginning of the SFTW. However, the mean residence time is strongly impacted by the sedimentation process and is currently too short to permit sufficient water oxygenation. Finally, the important plant cover strongly limits the photo-degradation.

4 Conclusion

This study focused on the crossed effects of seasonality and typology (a pond and a vegetated ditch) on SFTWs global performances thanks to: weather and physicochemical data monitoring, major pollutants analyses and hydrodynamic measurement on two different sites by their design and influent average flow rate. Firstly, among weather parameters only solar radiation was considered to not be different between both sites. It suggested a local weather for each SFTW which should influence plants development and treatment process. Secondly removal efficiencies were approached considering pollutant concentrations and daily masse balance. This double approach highlighted that SFTWs reduced influent flow rate by evaporation, evapotranspiration, infiltrations and tidal range respectively depending on: free water surface exposed to solar exposition, vegetation density, soil infiltration capacity and SFTW design (volume and depth rate).

Then, due to these system external variations, several physiochemical parameters were specifically impacted between SFTWs inlet and outlet depending on considered wetland as redox potential for Lutter site. Moreover, nitrogen compounds concentrations were season dependent at the inlet and outlet of the SFTW. These observations led to the conclusion that SFTWs removal ability and local weather condition are strongly linked. Finally, hydrodynamic studies on both sites highlighted that longer residence times led to higher redox values and higher nitrogen removal.

According to these results and literature, to improve SFTW removal ability of major pollutants, especially nitrogen ones, the focus should be on redox potential value by: (i) their design which should be optimized to favor longer mean residence time and attention should be paid to improve hydraulic efficiency, (ii) water oxygenation should be improved by increasing vegetation density, (iii) favor solar penetration in a pond area to encourage the photo-degradation process (pond should be located at the earliest stage as possible to take advantage of important NO₃ concentrations from VFCW and to maximize the effect of oxidant molecule in the SFTW system) and (iv) improving hydraulic mixing (waterfall for example).

SFTWs showed interesting participations to wastewater major pollutant process treatment considering their current design. The next study of this research program will be the assessment of SFTWs performances for micro pollutant removal, especially pharmaceutical compounds.

Acknowledgements

This study was funded by the Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Région Alsace and Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement (ENGEES). The authors wish to thank Falkwiller and Lutter local authorities for allowing us to carry out experiments on their WWTPs as well as Laboratoire d'Etude des Eaux (LEE) - water laboratory - to their water analysis participation.

Supplementary data

	Table 1S: Pollutant a	analyze information	
Pollutant	Methodology	Analytical	Quantification limits
Tonutant	Methodology	uncertainty (%)	$(mg.L^{-1})$
BOD5	Microtitre	30	1
COD	Microtitre	10	2
SS	NF EN 872	20	0,005
NH4	Microtitre	10	0,04
NK	NF EN 25663	10	0,3
NO_2	Microtitre	10	0,003
NO ₃	Microtitre	10	0,3
Pt	Microtitre	10	0,05

1. Pollutant analysis protocols

2. Pollutant removal efficiencies

2. I UII	utant rem	Jval ellici	encies					
		Table 2S :	Falkwiller ren	noval efficien	cies pollutan	ts		
Sanson	BOD5	COD	SS	NH4	NK	NO ₃	TN	TP
Season	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1.sum15	0	0	83	-162	6	23	21	0
2.sum15	-439	-14	-2209	-89	2	25	22	34
3.aut15	-26	0	-519	0	88	22	27	0
4.wint16	-20	0	-731	0	52	0	0	17
5.wint16	0	0	-159	0	12	30	29	0
6.spri16	0	-90	-1958	0	25	-57	0	-120
7.sum16	0	0	-703	0	78	80	79	0
8.sum16	-2	74	-301	1	0	91	91	0
Average	-61	-4	-812	-31	33	27	33	-9

		Table 3S	: Lutter rem	oval efficienci	es pollutants			
Casaan	BOD5	COD	SS	NH4	NK	NO ₃	TN	TP
Season	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
1.L.spri15	-676	-129	-498	-1009	-34	-25	-27	0

2.L.sum15	-227	-28	-292	0	-1359	56	32	0
3.L.aut15	0	0	-572	-33	-191	25	19	0
5.L.wint16	-415	37	48	0	0	35	32	0
7.L.sum16	97	88	95	0	-157	0	0	45
8.L.sum16	-45	0	0	-58	38	46	45	0
9.L.aut16	-779	-105	65	-387	-209	0	0	0
Average	-292	-20	-165	-213	-273	20	14	6

3. Redox potential and major pollutants concentration ratio (effluent/influent) correlated by a PCA



Figure 1S: PCA of SFTWs mean residence time expected (TSH.h), effluent redox values (redox.out) and effluent and influent pollutant concentration ratio

Bibliography

- N. Fonder and T. Headley, 'The taxonomy of treatment wetlands: A proposed classification and nomenclature system', *Ecol. Eng.*, vol. 51, pp. 203–211, Feb. 2013.
- [2] R. H. Kadlec and R. L. Knight, 'Treatment wetlands. CRC', Baca Raton FL, 1996.
- [3] A. Petitjean, N. Forquet, J.-M. Choubert, M. Coquery, M. Bouyer, and C. Boutin, 'Land characterisation for soil-based constructed wetlands: Adapting investigation methods to design objectives', *Water Pract. Technol.*, vol. 10, no. 4, pp. 660–668, 2015.
- [4] J. Laurent, P. Bois, M. Nuel, and A. Wanko, 'Systemic models of full-scale Surface Flow Treatment Wetlands: Determination by application of fluorescent tracers', *Chem. Eng. J.*, vol. 264, pp. 389–398, Mar. 2015.
- [5] M. Nuel, J. Laurent, P. Bois, R. Mose, D. Heintz, and A. Wanko, 'Seasonal and aging effects on hydraulic behaviour of two Surface Flow Treatment Wetlands – Fluorescent tracers application in field conditions', presented at the WETPOL 2015 - 6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control, Cransfield, Sep-2015.

- [6] M. Nuel, J. Laurent, P. Bois, D. Heintz, R. Mose, and A. Wanko, 'Seasonal and ageing effects on SFTW hydrodynamics study by full-scale tracer experiments and dynamic time warping algorithms', *Chem. Eng. J.*, 2017.
- [7] G. Malamaire, 'GUIDE : Les zones de rejets intermédiaires des procédés naturels pour réduire l'impact du rejet des stations d'épuration sur les milieux aqautiques'. 2009.
- [8] C. Boutin, A. Iwema, and C. Lagarrigue, 'Point sur les Zones de Dissipation Végétalisées : Vers une protection supplémentaire du milieu récepteur de surface ?' 2010.
- [9] P. Verlicchi and E. Zambello, 'How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review', *Sci. Total Environ.*, vol. 470–471, pp. 1281–1306, Feb. 2014.
- [10] S. Toet, R. S. P. V. Logtestijn, R. Kampf, M. Schreijer, and J. T. A. Verhoeven, 'The effect of hydraulic retention time on the removal of pollutants from sewage treatment plant effluent in a surface-flow wetland system', *Wetlands*, vol. 25, no. 2, pp. 375–391, Jun. 2005.
- [11] R. H. Kadlec, 'Detention and mixing in free water wetlands', *Ecol. Eng.*, vol. 3, no. 4, pp. 345–380, Dec. 1994.
- [12] R. H. Kadlec, 'Effects of pollutant speciation in treatment wetlands design', *Ecol. Eng.*, vol. 20, no. 1, pp. 1–16, Mar. 2003.
- [13] F. E. Dierberg, J. J. Juston, T. A. DeBusk, K. Pietro, and B. Gu, 'Relationship between hydraulic efficiency and phosphorus removal in a submerged aquatic vegetation-dominated treatment wetland', *Ecol. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 9–23, Jul. 2005.
- [14] T.-M. Su, S.-C. Yang, S.-S. Shih, and H.-Y. Lee, 'Optimal design for hydraulic efficiency performance of free-water-surface constructed wetlands', *Ecol. Eng.*, vol. 35, no. 8, pp. 1200–1207, Aug. 2009.
- [15] H.-L. Song, K. Nakano, T. Taniguchi, M. Nomura, and O. Nishimura, 'Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth', *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 12, pp. 2945–2951, 2009.
- [16] M. Hijosa-Valsero, V. Matamoros, R. Sidrach-Cardona, J. Martín-Villacorta, E. Bécares, and J. M. Bayona, 'Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters', *Water Res.*, vol. 44, no. 12, pp. 3669–3678, Jun. 2010.
- [17] A. E. Navarro, M. E. Hernández, J. M. Bayona, L. Morales, and P. Ruiz, 'Removal of selected organic pollutants and coliforms in pilot constructed wetlands in southeastern Mexico', *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 91, no. 7–8, pp. 680–692, 2011.
- [18] J. Garcia, P. Aguirre, R. Mujeriego, Y. Huang, L. Ortiz, and J. M. Bayona, 'Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater', *Water Res.*, vol. 38, no. 7, pp. 1669–1678, 2004.
- [19] J. Garcia, P. Aguirre, J. Barragan, R. Mujeriego, V. Matamoros, and J. M. Bayona, 'Effect of key design parameters on the efficiency of horizontal subsurface flow constructed wetlands', *Ecol. Eng.*, vol. 25, no. 4, pp. 405–418, 2005.
- [20] H. Brix, 'Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands?', *Water Sci. Technol.*, vol. 35, no. 5, pp. 11–17, 1997.
- [21] H. Brix, 'Plants used in constructed wetlands and their functions', *Proc. 1st Int. Semin. Use Aquat. Macrophytes Wastewater Treat. Constr. Wetl. Lisb. Port.*, vol. 810, p. 81109, 2003.
- [22] W. J. Cooper, R. G. Zika, R. G. Petasne, and A. M. Fischer, 'Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters: major reactive species', *Aquat. Humic Subst. Influ. Fate Treat. Pollut. Am. Chem. Soc. Wash. DC 1989 P 333-362 6 Fig 5 Tab 136 Ref*, 1989.

- [23] W. R. Haag and J. Hoigne, 'Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. 341–348, 1986.
- [24] J. V. Goldstone and B. M. Voelker, 'Chemistry of superoxide radical in seawater: CDOM associated sink of superoxide in coastal waters', *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 6, pp. 1043–1048, 2000.
- [25] S. Rühmland, A. Wick, T. A. Ternes, and M. Barjenbruch, 'Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds', *Ecol. Eng.*, vol. 80, pp. 125–139, Jul. 2015.
- [26] P. D. Cottingham, T. H. Davies, and B. T. Hart, 'Aeration to promote nitrification in constructed wetlands', *Environ. Technol.*, vol. 20, no. 1, pp. 69–75, 1999.
- [27] J. Vymazal, 'Removal of nutrients in various types of constructed wetlands', Sci. Total Environ., vol. 380, no. 1, pp. 48–65, 2007.
- [28] D. Q. Zhang, S. K. Tan, R. M. Gersberg, J. Zhu, S. Sadreddini, and Y. Li, 'Nutrient removal in tropical subsurface flow constructed wetlands under batch and continuous flow conditions', *J. Environ. Manage.*, vol. 96, no. 1, pp. 1–6, 2012.
- [29] R. L. Knight, R. W. Ruble, R. H. Kadlec, and S. Reed, 'Wetlands for wastewater treatment: performance database', *Constr. Wetl. Water Qual. Improv.*, pp. 35–35, 1993.
- [30] P. Molle, A. Liénard, C. Boutin, G. Merlin, and A. Iwema, 'How to treat raw sewage with constructed wetlands: an overview of the French systems', *Water Sci. Technol.*, vol. 51, no. 9, pp. 11–21, 2005.
- [31] Rohwer, *Evaporation from free water surfaces*, TECHNICAL BULLETIN. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, WASHINGTON, D. C, 1931.
- [32] J. L. Monteith and M. H. Unsworth, *Principles of Environmental Physics*. Butterworth-Heinemann, 1990.
- [33] T. M. Werner and R. H. Kadlec, 'Application of residence time distributions to stormwater treatment systems', *Ecol. Eng.*, vol. 7, no. 3, pp. 213–234, Nov. 1996.
- [34] R Development Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing, 2008.
- [35] J.-M. Chyan, F. J. Tan, I.-M. Chen, C.-J. Lin, D. B. Senoro, and M. P. C. Luna, 'Effects of porosity on flow of free water surface constructed wetland in a physical model', *Desalination Water Treat.*, vol. 52, no. 4–6, pp. 1077–1085, Jan. 2014.
- [36] G. Maltais-Landry, R. Maranger, J. Brisson, and F. Chazarenc, 'Nitrogen transformations and retention in planted and artificially aerated constructed wetlands', *Water Res.*, vol. 43, no. 2, pp. 535–545, Feb. 2009.
- [37] K. A. RILEY, O. R. STEIN, and P. B. HOOK, 'Ammonium Removal in Constructed Wetland Microcosms as Influenced by Season and Organic Carbon Load', *J. Environ. Sci. Health Part A*, vol. 40, no. 6–7, pp. 1109–1121, Jun. 2005.
- [38] R. M. Gersberg, B. V. Elkins, S. R. Lyon, and C. R. Goldman, 'Role of aquatic plants in wastewater treatment by artificial wetlands', *Water Res.*, vol. 20, no. 3, pp. 363–368, Mar. 1986.
- [39] L. Sah, D. P. L. Rousseau, C. M. Hooijmans, and P. N. L. Lens, '3D model for a secondary facultative pond', *Ecol. Model.*, vol. 222, no. 9, pp. 1592–1603, May 2011.
- [40] R. Hreiz, B. Sialve, J. Morchain, R. Escudié, J.-P. Steyer, and P. Guiraud, 'Experimental and numerical investigation of hydrodynamics in raceway reactors used for algaculture', *Chem. Eng. J.*, vol. 250, pp. 230–239, Aug. 2014.

3.2.2 Conclusion de la publication

La ZRV de type mare a permis une épuration des flux de MES (notamment, en temps de pluie), du NGL (14 %) et du Pt (6 %). Les autres polluants ont eu des rendements négatifs mais leurs concentrations en sortie de ZRV étaient très faibles et inférieures aux limites de rejet réglementaires. La ZRV de type « mare puis noue » a, quant à elle, eu tendance à dégrader la qualité des eaux, à l'exception du paramètre NGL qui a été abattu à hauteur de 33 %. Ces mauvais résultats sont cependant à relativiser au vue du comblement important de cette ZRV (diminution des temps de séjour et des volumes en eau) et de la présence de plusieurs ragondins et castors qui dégradaient significativement la qualité des eaux (notamment sur le paramètre MES).

A travers l'étude des mesures de 15 campagnes de prélèvement sur les deux ZRV aux typologies différentes (mare et noue), il nous a été possible d'en déduire les caractéristiques de chaque ouvrage favorisant une meilleure dépollution des eaux ainsi que, de proposer des règles de conception pour optimiser les capacités d'épuration des polluants usuels. En effet, la conception de la géométrie des ZRV, tant sur l'optimisation du temps de séjour que sur la présence et l'emplacement d'éléments (tels une mare, des chutes d'eau ou encore de la végétation), joue un rôle prépondérant dans l'objectif de dégrader la pollution. L'un des facteurs clefs est la création d'un milieu oxydant en favorisant : la pénétration du rayonnement solaire dans une mare pour créer de la photo-dégradation, le développement de la végétation ainsi que les brassages et mélanges hydrauliques. Le temps de séjour réel des eaux doit être le plus long possible afin de permettre une application optimale des processus de dégradation.

Les capacités de traitement des ZRV étant établies, on peut se demander qu'elle est leurs contributions dans le traitement des EU par rapport aux FPRvv et si celles-ci sont significatives ou non.

3.3 Abattements complémentaire de la pollution par les ZRV

Nous avons vu que les rendements d'épuration des ZRV n'étaient comparables ni en terme de valeur, ni de constance à ceux des FPRvv. Pour nuancer cette observation, il est important de rappeler que les FPRvv reçoivent des eaux fortement polluées alors que les ZRV reçoivent, quant à elles, des eaux considérées comme dépolluées; Par conséquent très peu chargées (exception faite des nitrate produits dans les FPRvv).

Les faibles, voire négatifs, rendements d'épuration des ZRV précédemment observés, ont été reconsidérés en prenant en compte la qualité des EU (comme indiqué dans la partie 1 à partir de la page 90). L'étude des performances d'épuration est faite, non plus par l'approche classique « rendement d'épuration », mais par l'« abattement complémentaire », permettant ainsi d'appréhender la participation des ZRV à l'épuration globale du site (voir figures 3.10 et 3.11 page 221).

3.3.1 Abattements complémentaire de la ZRV de Lutter

Part du FPRvv : Concernant la pollution carbonée (DBO5 et DCO) et les NTK, on constate que plus de 89 % de la charge, de ces polluants contenus dans les EU, est abattue par le FPRvv avec respectivement un écart-type de : +/-10 %, +/-12 % et +/-4 %. Les MES sont, quant à eux, éliminés par le FPRvv en moyenne à 62 % (+/-84 %). En effet, lors de la campagne de 11.Wint17, l'abattement fut de -161 % alors que durant le reste de la période de suivi, il était de 94 % (+/-7%). On peut en déduire que pour la pollution carbonée, les NTK et les MES, le FPRvv dégrade la presque quasi-totalité de la charge entrante.

Part de la ZRV : En passant à travers la ZRV, les effluents se chargent en matière organique (DBO5) à hauteur d'en moyenne 5 % (+/- 21%) tandis que la DCO diminue en moyenne de 3 % (+/- 8 %). Pour ce qui est des MES, la ZRV permet un abattement moyen de 27 % (+/- 65%) dont un maximum atteint le 11.Wint17 lors d'un temps de pluie à 199 %. 3 % (+/-5 %) de NTK sont relargués par la ZRV.

Le Pt semble être très bien dégradé par la ZRV à 21 % (+/- 54 %), cependant cette moyenne est fortement impactée par la campagne du 11.Wint17 durant laquelle l'abattement était de 165 %. Sans cette dernière la participation de la ZRV, à l'épuration globale était de 1 % (+/- 1 %) du flux de Pt.

Le NGL (principalement composée de NTK en entrée de STEU et de nitrates en sortie de STEU) est le paramètre qui bénéficie le plus des effets positifs de la ZRV. En effet, en moyenne 12 % (+/-10%) du flux de NGL est dégradé par la ZRV (par consommation des nitrates).

Part rejetée : En ce qui concerne cette dernière, elle correspond aux parts de la pollution des EU rejetées à la rivière (autrement dit, non dégradées par l'association du FPRvv et de la ZRV), on retrouve par ordre décroissant :

- NGL : 41 % (+/- 15 %);
- Pt : 68 % (+/- 35 %);
- NTK : 14 % (+/- 18 %);
- DBO5 : 12 % (+/- 18 %);
- MES : 11 % (+/- 19 %);
- DCO : 9 % (+/- 10 %).

Sans considérer la campagne du 11.Wint17, qui contraste avec les autres campagnes de prélèvement du fait des conditions particulières de fonctionnement de la STEU lors des prélèvement, les parts rejetées sont les suivantes :

- Pt : 58 % (+/-23 %);
- NGL : 37 % (+/- 11 %);
- NTK : 8 % (+/- 6 %);
- DBO5 : 6 % (+/- 5 %);
- DCO : 5 % (+/- 2 %);
- MES : 4 % (+/- 3 %).



Figure 3.10 – Moyenne des parts d'abattement de la ZRV de Lutter pour les polluants usuels, avec : 100 % = totalité du flux en polluant entrant dans la STEU, DBO5 = Demande Biologique en Oxygène en 5 jours, DCO = Demande Chimique en Oxygène, MES = Matière En Suspension, NK = Azote de Kjeldahl, NGL = Azote global et Pt = Phosphore total.

Ce que l'on peut retenir de cette approche, c'est que le FPRvv permet de dégrader la plus grande partie des polluants usuels entrants dans la STEU dont la DBO5, la DCO, les MES ainsi que le NTK. Du fait de ce fort abattement, la ZRV peine à apporter un complément d'épuration sur ces paramètres. En revanche, la ZRV a une participation importante à l'épuration du site en ce qui concerne le NGL via la consommation des nitrates. Enfin, l'impact de la ZRV sur le Pt est quasiment nul. Enfin les écartstypes importants des parts d'abattement de la ZRV mettent en évidence, d'une part, une importante variabilité des valeurs et, d'autre part, des phénomènes de relargage pouvant être importants.

3.3.2 Abattements complémentaire de la ZRV de Falkwiller

Part du FPRvv : en moyenne, plus de 91 % du flux de DBO5, DCO et MES entrant dans la STEU sont dégradés par le FPRvv. Le NK est, quant à lui dégradé, à hauteur de 87 % (+/- 10 %). En considérant les nitrites et les nitrates, l'abattement en NGL est alors de 30 % (+/- 39 %). Contrairement à Lutter, le Pt est relativement bien éliminé à hauteur de 47 % (+/- 24 %).

Part de la ZRV : en moyenne la ZRV ne contribue par à l'épuration globale du site, notamment pour la pollution organique, azotée et phosphorée. En effet, ses parts d'abattement sont nulles pour le NK et comprises entre -5 % et -1 % pour, respectivement, le NGL et la DCO. Ces faibles contributions s'expliquent par un fort abattement du FPRvv en amont ainsi que par un temps de séjour non optimal [272]. Les MES sont en moyenne relarguées à hauteur de 21 % (+/- 20 %) par la ZRV mais cet abattement est dû à la présence de nombreux animaux aquatiques (tels les ragondins et les castors) qui ont élu domicile dans la ZRV dés le début du suivi de ce site.

Part rejetée : La DBO5, la DCO et le NTK ont des parts rejetées inférieures à 13 % (respectivement 4 % (+/- 4 %), 10 % (+/- 9 %) et 13 % (+/- 10 %)). De par l'activité de la faune aquatique, les MES sont relarguées à hauteur de 21 % (+/- 20 %). Le NGL est, quant à lui, faiblement éliminé par l'association du FPRvv et de la ZRV puisque 75 % (+/- 49 %) sont rejetés à la rivière. Plus de 57 % (+/- 23 %) du flux de Pt contenu dans les EU est rejetés dans le cours d'eau.



Figure 3.11 - Moyenne des parts d'abattement de la ZRV de Falkwiller pour les polluants usuels,avec : 100 % = totalité du flux en polluant entrant dans la STEU, DBO5 = Demande Biologique enOxygène en 5 jours, DCO = Demande Chimique en Oxygène, MES = Matière En Suspension, NK =Azote de Kjeldahl, NGL = Azote global et Pt = Phosphore total.

Comme sur le site de Lutter, le FPRvv de Falkwiller a permis de dégrader la plus grande partie du flux de polluants usuels entrant dans la STEU et que, de ce fait, la ZRV a eu des difficulté à apporter un complément d'épuration significatif. Au contraire, celle-ci a eu tendance à dégrader la qualité des eaux avant rejet au milieu naturel.

3.4 Conclusion du chapitre

Les FPRvv de Lutter et de Falkwiller permettent de dépolluer les EU en répondant aux attentes réglementaires de traitement auxquelles ces collectivités sont soumises. De plus, cette filière s'avère être robuste aux regards des variations saisonnières de la qualité des EU ainsi qu'au vieillissant, puisque ces sites sont en fonctionnement depuis 2009 (Lutter) et 2010 (Falkwiller), d'autant aucun curage n'a eu lieu sur le premier étage de traitement. A noter toutefois que l'élimination du :

- NGL, plus particulièrement des nitrates, suit un évolution qui est fonction des saisons avec un maximum en fin de période estivale (corrélée aux variations saisonnières des concentrations en NK dans les EU);
- Pt est plutôt faible sur cette filière mais qu'elle est aussi fonction des saisons avec des bons abattements en périodes estivales et des plus faibles en périodes hivernales.

D'un point de vue général, les deux ZRV n'ont pas les mêmes apports en termes de compléments d'épuration aux FPRvv situés en amont. En effet, celle de type mare (Lutter) permet un abattement complémentaire significatif sur le NGL, qui est alors principalement composé de nitrate. Ce dernier est connu pour être mal éliminé par les FPRvv de conception classique. La ZRV de Falkwiller ne permet, quant à elle, aucun complément significatif d'épuration.

En corrélant la mesure des modèles d'écoulement des sites ainsi que celles des conditions environnementales, physicochimiques, hydriques et des concentrations en polluants usuels acquises en entrée et sortie de ZRV, nous avons mis en évidence que :

- la capacité d'élimination des nitrates est fortement corrélée aux conditions saisonnières;
- un temps de séjour long des eaux dans la ZRV favorise la présence de valeurs élevées du potentiel rédox qui permettent à leur tour une meilleur dégradation des nitrates;
- une meilleure élimination des polluants usuels est possible en favorisant la création d'un milieu oxydant en : (i) améliorant la conception des ouvrages pour obtenir le temps de séjour le plus long ainsi qu'un brassage des eaux, (ii) densifiant la végétation pour oxygéner les eaux et (iii) favoriser la pénétration du rayonnement solaire via la présence de une ou plusieurs mares.

Chapitre 4

Capacités d'épuration des résidus pharmaceutiques par les FPRvv

Dans la partie précédente, nous avons vu que les Filtres Plantés de Roseaux à deux étages à écoulement vertical (FPRvv) permettaient un traitement intéressant des Eaux Usées (EU) domestiques au regard des polluants usuels (Demande Biologiques en Oxygène en 5 jours ((DBO5), Demande Chimique en Oxygène (DCO), Matières En Suspension (MES), l'azote de Kjeldahl (NK), l'azote total (NGL) et le Phosphore total (Pt)).

Dans ce chapitre, nous allons observer la qualité des Eaux Usées (EU) arrivant en entrée de Station de Traitement des Eaux Usées (STEU) au regard de leur composition en substances médicamenteuses. Par la suite, nous évaluerons les performances d'épuration de cette pollution par le FPRvv de Falkwiller et de Lutter, tant en temps sec qu'en temps de pluie. Enfin, un focus sera fait sur une campagne de prélèvement qui a été réalisée alors que le deuxième étage de traitement du FPRvv de Lutter était by-passé.

4.1 Rappel des conditions de prélèvement et de leur codification

4.1.1 Caractéristiques des campagnes de prélèvement

Pour rappel, les campagnes de prélèvement se sont déroulées pendant deux années à raison d'un prélèvement tous les deux mois et sur les deux sites d'étude. Étant dépendantes des conditions climatiques, certaines d'entres elles n'ont pas pu être réalisées. Le tableau 4.1 page 226 récapitule le bilan des campagnes de prélèvement ainsi que leur codification par le numéro de campagne, la saison et l'année.

Nom de campagne	Saison	Année	Site étudié
1.Sum15	Été	2015	Falkwiller & Lutter
2.Sum15	Été	2015	Falkwiller & Lutter
3.Aut15	Automne	2015	Falkwiller & Lutter
4.Wint16	Hiver	2016	Falkwiller
5.Wint16	Hiver	2016	Falkwiller & Lutter
6.Spri16	Printemps	2016	Falkwiller
7.Sum16	Été	2016	Falkwiller & Lutter
8.Sum16	Été	2016	Falkwiller & Lutter
9.Aut16	Automne	2016	Lutter
10.Wint17	Hiver	2016	ABS
11.Wint17	Hiver	2016	Falkwiller & Lutter
12.Spri17	Printemps	2016	Falkwiller & Lutter

Tableau 4.1 – Récapitulatif des campagnes de prélèvement et de leur codification, avec ABS : Absence de prélèvement.

Il est à noter que :

- le 4.Wint16, suite à des précipitations, le canal venturi en entrée de la STEU de Lutter était noyé et ne permettait pas un asservissement du préleveur au débit. Cette situation fait suite à un défaut de conception de la STEU où la canalisation de trop-plein en entrée de STEU a été posée en contre pente et ne permettait donc pas une évacuation des eaux suffisante;
- le 6.Spri16 à Lutter, il y a eu la même contrainte que lors du prélèvement du 4.wint16. Par la suite, des travaux ont été réalisés par le Syndicat Intercommunale d'Assainissement (SIA) de Lutter-Raedersdorf et le canal venturi n'a plus été noyé;
- le 9.Aut16, la totalité des eaux s'écoulaient en dehors de la zone de Rejet Végétalisée (ZRV) de Falkwiller en passant par des galeries souterraines. Aucun prélèvement n'a été fait;
- le 10.Wint17, les conditions climatiques ne nous ont pas permis d'installer du matériel à l'extérieur (températures avoisinant les -10 °C) sur les deux sites d'étude;
- le 12.Spri17, la totalité des eaux s'écoulaient en dehors de la ZRV de Falkwiller en passant par les galeries souterraines qui avaient pourtant été obstruées. Les prélèvements en sortie de ZRV n'ont pas pu être réalisés. De plus, ces résultats ne sont pas présentés dans ce mémoire car ils sont en cours d'acquisition.

226

4.1.2 Qualité des EU : Taux de charge et de dilution

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que les saisons impactaient fortement la quantité et la qualité des EU à dépolluer (voir chapitre 3 à partir de la page 190).

Pour rappel, la STEU de Lutter présentait des Taux de Charge Hydraulique (TCH), Taux de Charge Organique (TCO) et Taux de Dilution (TD) moyens de respectivement 48 %, 49 % et 63 % (hors événements pluvieux exceptionnels). Le faible TCO est la conséquence d'un nombre important de maisons rejetant leur EU dans le réseaux via une fosse septique.

Le site de Falkwiller est, quant à lui, plus dépendant des conditions saisonnières. En effet, le TCH a atteint des maximums en période hivernale (entre 200 % et 550 %) alors que le reste de l'année il était à environ 62 %. En ne considérant pas les prélèvements hivernaux, nous avons observé des TCO, TCH et TD de respectivement : 53 %, 62% et 25%. Là aussi, le faible TCO peut s'expliquer par la présence de nombreuses fosses septiques entre les habitations et le réseau de collecte des EU.

4.2 Présence de résidus médicamenteux dans les EU

Les moyennes des concentrations en médicament dans les EU des deux sites sont illustrées dans la figure 4.1 page 229. En comparant les deux relevés de concentrations, on observe que l'alpha éthinylestradiol, la caféine, le paracétamol, la théophylline et le tramadol ont été tous les cinq présents sur les deux sites à des concentrations importantes. Ces dernières étaient comprises entre 48,01 μ g/L (alpha éthinylestradiol) et 383,77 μ g/L (théophylline) à Falkwiller et entre 153,05 μ g/L (paracétamol) et 1,01 mg/L (théophylline) à Lutter.

Contrairement aux autres molécules, la caféine et la théophylline sont présentes naturellement dans des aliments couramment consommés comme par exemple le café, le chocolat ou encore le thé. Bien que présentes dans certains médicaments, comme les psychostimulants, ces molécules peuvent aussi être métabolisées et excrétées par les racines de plantes [20]. Leur diverses origines possibles peuvent expliquer de telles concentrations dans les EU.

Le paracétamol et le tramadol font quant à eux partie de la famille des antalgiques et sont référencés dans la liste des 30 médicaments les plus vendus en France [17]. Leurs fortes concentrations dans les EU s'expliquent par une consommation régulière de ces médicaments par les habitants des collectivités raccordées aux réseaux de collecte. Notons la présence de l'O-desmethyltramadol dans les EU de Falkiwller à une concentration de 13,53 μ g/L (+/- 11,14 μ g/L), mettant ainsi en évidence la présence de la molécule sous différentes formes (substance pure et métabolisée). Sur le site de Lutter, ce métabolite fut aussi présent à 3,66 μ g/L (+/- 0,48 μ g/L). Bien que recherché, le paracétamol β -D-glucuronique n'a pas été détectées dans ces échantillons.

Enfin, l'alpha éthinylestradiol est une hormone et correspond à l'œstrogène actif. Elle est une composante importante de presque toutes les pilules contraceptives et est la plus consommée au monde. De plus, cette molécule fait partie de la liste de vigilance des substances qui doivent être surveillées dans les eaux de surfaces européennes [103].

4.2.1 EU de Falkwiller

Sur les neuf campagnes de prélèvement, plus de 52 molécules ont été détectées dans les EU (tableau 4.2 page 228). Notons que bien qu'ayant une concentration moyenne importante, l'alpha éthinylestradiol n'a été détectée que deux fois dans les EU, le 6.Spri16 et le 11.Wint 17. Cette molécule est fortement métabolisée et excrétée par le corps humain par oxydation puis conjugaison avec un glucide [297], d'où sa faible détection dans les EU. Par ailleurs, ses métabolites n'ont pas été recherchés. De plus, les deux campagnes de prélèvement durant lesquelles cette molécule a été détectée ont eu lieu en périodes pluvieuses. Sans pouvoir le valider, il est fortement probable que les TCH ont favorisé des temps de séjour des eaux dans les réseaux relativement courts, limitant ainsi de potentiels processus de conjugaison et/ou de dégradation de la molécule dans les réseaux de collecte.

Le tramadol est quant à lui détecté dans huit campagnes sur neuf. Cependant, son métabolite, l'O-desmethyltramadol, ne l'a été que deux fois. Sur la figure 4.1 a. page 229, on remarque que la grande majorité des molécules détectées ont une concentration moyenne comprise entre 0,01 μ g/L et 100 μ g/L. La clindamycine fut détectée deux fois à de faibles concentrations (0,96 ng/L en moyenne).

Fréquence de détection	Nom de la molécule
9	L'antorvastatine, le bisoprolol, la caféine, la carbamazépine, le gabapentin,
	le kétoprofen, le naproxen, l'ofloxacin, le paracétamol, le sotalol et la théo-
	phylline.
8	L'ampicillin, l'ibuproféne, le losartan, le métoprolol, l'oméprazole, le phloro-
	glucinol et le tramadol
7	L'amitriptyline, l'érythromycin et le telmisartan.
6	Le sulfaméthoxazole.
5	Le lamotrigine, le lévétiracetam, la propafénone et la quétiapine.
4	Le diclofénac et la triméthoprime.
3	Le fénoprofen, l'indométhacin et le pantoprozole.
2	L'alpha éthinylestradiol, le clindamycine, l'ésoméprazole, l'estriol, l'halopé-
	ridol et l'O-desmethyltramadol.
1	L'acide méfénamique, l'atenolol, le candésartan, la cefpodoxime poxetil, le
	cyclophosphamide, le dompéridone, la doxépin, le nadolol, le néfopam, le
	pravastatin, la prédnisolone, le ramipril, le roxithromycin, la sulfadiazine et
	le top topiramate.

Tableau 4.2 – Molécules regroupées par fréquence de détection dans les EU du SIVOM de Diefmatten, Falkwiller, Gildwiller et de Hecken.

4.2.2 EU de Lutter

Au total, plus de 58 molécules médicamenteuses ont été détectées lors des huit campagnes de mesures des performances. Les fréquences de détection sont détaillées dans le tableau 4.2 page 228.

Au regard des cinq molécules décrites précédemment comme ayant de fortes concentrations moyennes dans les EU, on peut noter la présence très fréquente de la caféine et du tramadol (8/8), de la théophylline et du paracétamol (7/8) ainsi que dans une moindre mesure de l'alpha éthinyestradiol (5/8). Comme pour le site de Falkwiller, bien que le tramadol ait été détecté très régulièrement, son métabolite principal est quant à lui relativement peut détecté (2/8) [298]. Cette même observation peut être faite pour l'ibuprofène (6/8) et l'un de ses métabolites (l'ibuprofène acyl- β -D-glucuronique) (1/8) ainsi que pour le naproxen (7/8) et l'O-desmethylnaproxen (2/8).

Fréquence de détection	Nom de la molécule
8	La caféine, le tramadol, le kétoprofen et le bisoprolol.
7	La théophylline, le paracétamol, le naproxen et la carbamazépine.
6	Le gabapentin, le losartan, l'ibuproféne, le phloroglucinol, l'acide méféna-
	mique, le sotalol, l'amitriptyline, le métoprolol, la sulfadiazine, l'ofloxacin,
	l'antorvastatine, le telmisartan et la propafénone.
5	L'alpha éthinylestradiol, le diclofénac, le lévétiracetam, l'ampicillin, le rami-
	pril et le pantoprozole.
4	Le triméthoprime, l'ésoméprazole, le néfopam, la clindamycine.
3	L'oméprazole, la sulfaméthoxazole, le prédnisolone, le fénoprofen, l'érythro-
	mycin, la L-thyroxine et l'oxcarbazépine.
2	L'O-desmethyltramadol, la lamotrigine, le dompéridone, la desloratadine,
	l'éprosartant, l'o-desmethylnaproxen et la sertaline.
1	Le pravastatin, le cyclophosphamide, l'estriol, l'atenolol, la doxépin, la céf-
	podoxime poxetil, l'indométhacin, l'halopéridol, l'acide clofibrique, l'amoxi-
	cillin, le bézafibrate, l'ibu profène acyl- β -D-glucuronique et la paraxétine.

Tableau 4.3 – Molécules regroupées par fréquence de détection dans les EU du SIA de Lutter-Raedersdorf

Là aussi, la grande majorité des concentrations moyennes ont été comprises entre 0,01 μ g/L et 100 μ g/L. La clindamycine fut la concentration la plus faible (7,01 ng/L) (figure 4.1 b. page 229).



Figure 4.1 – Concentrations moyennes des médicaments (μ g/L) relevées au cours du suivi des performances d'épuration du FPRvv de Falkwiller (a.) et de Lutter (b.)

4.2.3 Saisonnalité de la diversité des médicaments

La figure 4.2 page 230, met en évidence une certaine saisonnalité dans le nombre de médicaments détectés dans les EU des deux sites. Les échantillons contenant le plus de substances médicamenteuses ont été prélevés en périodes estivales. Ces variations qualitatives ont été comprises entre 20 (5.Wint16) et 34 (8.Sum16) molécules à Falkwiller et entre 8 (11.win17) et 36 (7.Sum16) molécules à Lutter.



Figure 4.2 – Nombre de substances médicamenteuses relevées dans les EU au cours du suivi des performances d'épuration du FPRvv de Falkwiller (a.) et de Lutter (b.)

La faible détection de médicaments sur le site de Lutter le 11.Wint17 est très certainement due aux fortes dilutions qui ont mécaniquement diminué les concentrations au-delà des limites de quantification. Par ailleurs, en se basant sur les concentrations des molécules retrouvées systématiquement dans les EU et communes aux deux sites, nous pouvons observer une tendance a de plus fortes concentrations en été qu'en hiver. Sur le site de Falkwiller, cette saisonnalité est plus marquée et correspond aux variations de TCH et TD (voir figure 4.3 page 230). Bien que moins impactées par les conditions climatiques, les EU de Lutter ont montré aussi un certaine variabilité des concentrations des molécules les plus récurrentes. A noter que lors de l'événements pluvieux du 11.Wint17, seule la caféine montre une importante diminution de sa concentration.



Figure 4.3 – Évolution des concentrations des médicaments (μ g/L) détectés lors de chaque campagne de prélèvement dans les EU de Falkwiller (a.) et de Lutter (b.)

Nous venons de constater que les EU arrivant aux STEU de Falkwiller et de Lutter contenaient plus d'une trentaine de résidus médicamenteux. Bien que les FPRvv ne soient pas conçus pour dégrader et/ou stocker ces micro-polluants, l'étude de la littérature à mis en évidence des capacités d'abattement de cette pollution (voir à chapitre 3 à partir de la page 49). Dans un contexte de conception française de ces ouvrages, nous allons nous intéresser aux capacités d'épuration des FPRvv de Falkwiller et de Lutter.

Une approche des performances d'épuration en temps sec puis en temps de pluie est proposée par la suite car ces derniers imposent aux FPRvv des fonctionnements différents. En effet, en temps de pluie, les trop-pleins et by-passe en entrée de STEU peuvent-être sollicités. Il peut également y avoir des débordements dans les ouvrages de comptage des effluents, qui faussent le bilan masse entrée et sortie des FPRvv d'où une représentativité de fonctionnement réduite. Dans ce cas de figure, les rendements d'épurations seront considérés en fonction des concentrations et non des charges entrantes et sortantes des FPRvv.

4.3 Rendements d'épuration des FPRvv de Falkwiller

Les campagnes faites à Falkwiller le 4.Wint16, 5.Winter16, 6.Spri16 et le 11.Winter17 ont été concernées par un temps de pluie et seront analysées dans un second temps.

4.3.1 Performances d'épuration en temps sec

Rendements d'épuration moyens par médicament : Sur la figure 4.4 page 232, nous pouvons observer qu'au cours de ces deux années de suivi, le FPRvv de Falkwiller a eu un impact sur plus de 50 molécules parmi celles recherchées. L'impact des FPRvv a été différent au regard des différentes substances. En effet, trois groupes se distinguent en fonction des rendements d'épuration moyens :

- les positifs : ils concernaient 40 molécules, soit 80 % des rendements observés, et ont été compris entre 12 % (Candésartan) et plus de 99% (cyclophosphamide). Ils traduisent un impact positif des FPRvv sur la qualité des effluents grâce à la réduction de la charge en micro-polluants contenus dans les flux entrants. On peut observer que pour les plus faibles valeurs de cette catégorie, les écarts-types mettent en évidence une grande variabilité de traitement dans le temps, notamment pour le diclofénac, l'ésoméprazole, le tramadol et le candersartant dont les taux d'abattement ont été négatifs au cours d'un ou plusieurs prélèvements;
- 2. les nuls : au nombre de quatre, les molécules qui n'ont été ni dégradées, ni stockées, ni métabolisées ont été : l'alpha éthinylestradiol, la clindamycine ainsi que les métabolites O-Desmethylnaproxen et O-Desmethyltramadol. Il semblerait que le FPRvv n'a pas d'impact sur ces composés ;
- 3. les négatifs : ils sont au nombre de six et regroupent la lamotrigine, le sotalol, la sulfaméthoxazole, la carbamazépine, le fénoprofen et l'estriol. Leur moyennes étaient comprises entre -50 % et -445 %, ce qui suggère un relargage provenant des FPRvv, ou une déconjuguaison de leur forme précédemment métabolisée et présente dans les EU. Dans ces deux cas, le FPRvv a eu un impact sur le devenir de ces molécules. Notons que seul la lamotrigine présentait un écart-type suggérant des valeurs de rendement régulièrement négatives a contrario des cinq autres molécules qui ont eu aussi des rendements d'épuration positifs.

Cette approche permet de constater que 80 % des substances médicamenteuses ont été dégradées et/ou stockées sur le FPRvv. Cependant, elle permet aussi d'observer un grande variabilité de ces valeurs au cours des deux années de suivi.



Figure 4.4 – Rendements d'épuration moyens des résidus médicamenteux observés en temps sec dans le FPRvv de Falkwiller.

Répartition des classes de performance en fonction des campagnes de prélèvement : La figure 4.5 page 233 permet une approche considérant les classes de performances d'épuration (voir chapitre III à partir de la page 108) en fonction des campagnes de prélèvement.

Au regard des différentes classes de performance, et par ordre décroisant d'individu les composant, on observe que :

- 90-100 % : ils ont été les plus nombreux comparativement aux autres classes de performance et cela lors de chaque prélèvement. Elles correspondait à un abattement maximal de 9 à 11 molécules par prélèvement;
- -70-90 % : en deuxième position, elle regroupe 6 à 10 substances par campagne;
- 30-70 % : elle concerne 3 à 7 résidus de médicaments par bilan de fonctionnement ;
- Inférieur à 0 % : entre 2 et 6 molécules ont été concernées par campagne. De plus, on peut observer une légère tendance à la hausse de cette classe au regard des années 2015 (moyenne de 3 molécules par campagnes) et 2016 (moyenne de 5,5). Le candésartan, l'estriol et le tramadol ont eu des rendements négatifs une fois sur cinq campagnes. Tandis que ceux de la sulfaméthoxazole ont été au nombre de deux. Pour le fénoprofen, le sotalol et la carbamazépine, les valeurs nulles ont été au nombre de quatre et pour la lamotrigine il y a eu cinq rendements d'épuration négatifs;
- 0 % : ces résidus médicamenteux ne semblent pas être affectés par leur passage au travers des FPRvv. Ils étaient en moyenne trois par campagne de prélèvement, et leur nombre était compris entre 1 et 5. On y retrouve 1 fois l'alpha éthinylestradiol, la carbamazépine, la clindamycine, le diclofénac, le fénoprofen, l'O-Desmethylnaproxen, le sotalol, le sulfaméthoxazole ainsi que le tramadol et deux fois le candésartan, l'ésoméprazole et l'O-Desmethyltramadol;
- 0-30 % : le candésartan, le lévétiracetam et le sotalol ont eu de faibles rendements d'abattement.

Cette classe regroupe peu de molécule quelle que soit la campagne de prélèvement observée.



Figure 4.5 – Rendements d'épuration moyens observés par campagne de prélèvement de temps sec et regroupés par classes de performances sur le FPRvv de Falkwiller.

Nous avons pu observer d'une part que les molécules étaient principalement dégradées à hauteur de 70-90 % par le FPRvv et d'autre part que certaines d'entres elles étaient plus concentrées dans les eaux de sortie que dans les EU. Par ailleurs, nous avons remarqué une certaine variabilité des molécules composant les classes de performances nulles et négatives puisqu'une molécule peut changer de classe en fonction des prélèvements observés. Enfin, la faible variabilité des saisons en temps sec ne permet pas en revanche de conclure sur une saisonnalité de rendement d'épuration.

Le FPRvv de Falkwiller a montré une capacité variable de dégradation et/ou stockage des molécules, tant en considérant les moyennes d'abattement au cours du temps, qu'en considérant une molécule tout au long du suivi. La figure 4.6 page 234 met en lumière les différentes classes de performance obtenues par chaque résidu médicamenteux :

- parmi les 20 molécules les plus récurrentes, la théophylline, le paracétamol, l'ibuprofène, la caféine et le bisoprolol ont systématiquement été dégradées et/ou retenues par le FPRvv à plus de 90 %;
- l'ampicillin et le cyclophosphamide furent moins présents mais là aussi, plus de 90 % du flux entrant fut dégradé et/ou stocké dans le FPRvv;
- les molécules ayant eu un abattement de 70-90 % étaient au nombre de 9 avec : le métropolol (n=5), le pantoprozole (n=3), l'érythromycin (n=3) ainsi que le topiramate, la sulfadiazine, le roxithromycin, la prednisolone, le halopéridol et la cefpodoxime (n=1);
- 12 molécules ont eu à un moment donné des abattements nuls par le FPRvv et elles peuvent être considérées comme réfractaires au traitement au moment observé. Parmi ces dernières, le tramadol, le candésartant, le sotalol, l'ésoméprazole ont eu plus de deux classes de performances d'écart pendant la durée du suivi, suggérant une forte variabilité dans la capacité du FPRvv à les dégrader et/ou stocker.



Figure 4.6 – Rendements d'épuration des médicaments regroupés par classes de performances relevées au cours des campagnes de prélèvement de temps sec sur le FPRvv de Falkwiller.

Regroupement des molécules en fonction de leur abattement et de leur concentration dans les eaux : La caractérisation et le regroupement des molécules en fonction de leur abattement et de leur concentrations ne sont pas aisés du fait de forte variabilité des valeurs. En prenant comme variables les concentrations moyennes en entrée et en sortie des FPRvv, les rendements d'épuration moyens ainsi que leur écart-type associé, il a été possible de regrouper l'ensemble des substances en quatre groupes (tableau 5.2 page 267). Pour ce faire, l'ACP (figure 4.7 a. page 235) a mis en lumière une corrélation négative entre les rendements d'épuration moyens et les écarts-types associés, exprimant ainsi le fait qu'à de forts rendements d'épuration étaient associés de faibles écarts-types. La réciproque de cette observation est aussi vraie et a été précédemment observée (figure 4.4 page 233). Cette ACP a aussi illustrée que les rendements moyens n'étaient pas corrélés avec les concentrations moyennes en entrée ou en sortie de FPRvv. Par ailleurs, ces deux dernières variables n'ont pas non plus été corrélées entre elles. Cependant, elles l'ont été à leur écarts-types respectifs ce qui suggère une indépendance des capacités d'épuration des FPRvv vis-à-vis des concentrations en entrée et sortie d'ouvrage.



Figure 4.7 – Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur rendements d'épuration moyens (Rend), des concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que des écartstypes associés (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET) observés sur le FPRvv de Falkwiller en temps sec, avec : (a.) ACP, (b.) Représentation des individus regroupés en quatre groupes.

En considérant ces observations ainsi que la répartition des médicaments (figure 4.7 b. page 235) quatre groupes de médicament ont pu être formés (tableau 5.2 page 267) et caractérisés en fonction des variables précédemment décrites (tableau 4.5 page 236). Les molécules identifiées comme étant au milieu de leur groupe, peuvent être considérées comme des indicateurs de ce dernier.

Groupe	Nom de la molécule
1	Amitriptyline, Ampicillin, Antorvastatine, Atenolol, Bisoprolol, Caféine, Candésar-
	tan, Cefpodoxime poxetil, Clindamycin, Cyclophosphamide, Diclofénac, Dompéri-
	done, Doxépin, Erythromycin, Esoméprazole, Halopéridol, Ibuproféne, Indométhacin,
	Kétoprofen, Lévétiracetam, Losartan, Métoprolol, Nadolol, Naproxen, Néfopam, O-
	Desmethylnaproxen, O-Desmethyltramadol, Ofloxacin, Oméprazole, Pantoprozole, Pa-
	racétamol, Phloroglucinol, Pravastatin, Prédnisolone, Propafénone, Quétiapine, Rami-
	pril, Roxithromycin, Sulfadiazine, Telmisartan, Topiramate et Triméthoprime.
2	Carbamazépine, Estriol, Fénoprofen, Lamotrigine, Sotalol et Sulfaméthoxazole.
3	Alpha éthinylestradiol, Gabapentin et Tramadol.
4	Théophylline.

Tableau 4.4 – Caractérisation des médicaments en fonction de leur rendement d'épuration moyen et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie du FPRvv de Falkwiller en temps sec.

Le tableau 4.5 page 236 caractérise significativement chaque groupe précédemment cités en fonction des variables précitées.

Le groupe 1 a regroupé une grande partie des résidus médicamenteux. Celui-ci est caractérisé fortement par des rendements d'épuration positifs ainsi que par de faibles variations de ces derniers dans le temps. Aussi, les concentrations en entrée et en sortie de FPRvv y ont été relativement faibles. Ils s'agissait des résidus médicamenteux qui sont bien et très bien, retenus et/ou dégradés par le FPRvv. Les deux molécules les plus au centre du groupe étaient le triméthropime et l'indométhacin.

Le groupe 2 était quant à lui décrit par des rendements moyens négatifs et importants ainsi que par une forte variabilité de ces derniers. Ce groupe correspondait aux molécules relarguées par le FPRvv. La carbamazépine ainsi que le sulfaméthaxazole se trouvaient les plus au centre du groupe.

Trois molécules ont été regroupées dans le groupe 3. Il est décrit par d'importantes concentrations moyennes en sortie de FPRvv ainsi que de forts écarts-types. Ici il s'agissait des molécules qui étaient toujours fortement présentes en sortie de FPRvv. L'alpha éthinylestradiol et le tramadol étaient au milieu de ce groupe.

De part ses importantes concentrations en entrée de FPRvv et son écart-type associé, la théophylline s'est retrouvée seule dans un groupe tant ses concentrations se dégageaient de celles des autres.

Groupe	Paramètre	v.test	Moyenne dans la	Moyenne générale $(+/-$
			catégorie $(+/- E.T.)$	E.T.)
	Rend	4.86	0.66 (+/-0.21)	0.46 (+/-0.62)
	Cin.ET	-2.44	12.2 (+/-39.28)	28.24 (+/-98.1)
1	Cin	-2.66	7.89 (+/-19.87)	17.85 (+/-55.96)
L	Cout	-4.39	$0.88 \; (+/-1.67)$	3.25 (+/-8.09)
	Cout.ET	-4.55	0.91 (+/-2.27)	4.48 (+/-11.75)
	ET.Rend	-5.30	0.17 (+/-0.14)	0.39 (+/-0.61)
2	ET.Rend	6.13	1.84 (+/-0.8)	0.39 (+/-0.61)
2	Rend	-6.14	-1.03 (+/-0.76)	$0.46 \ (+/-0.62)$
2	Cout.ET	6.48	47.61 (+/- 14.05)	4.48 (+/-11.75)
3	Cout	6.26	31.9 (+/-11.79)	3.25 (+/-8.09)
4	Cin	6.54	383.77 (+/- 0)	17.85 (+/-55.96)
4	Cin.ET	6.52	668.03 (+/-0)	28.24 (+/-98.1)

Tableau 4.5 – Caractérisation des groupes de médicaments obtenus lors du temps sec sur le FPRvv à Falkwiller réalisé en fonction de leur rendement d'épuration moyen (Rend), les concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que leur écart-type associé (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET).

En observant les capacités d'épuration en temps sec des FPRvv de Falkwiller, nous avons constaté une forte capacité de ces ouvrages à retenir et/ou dégrader les médicaments. Nous avons aussi pu voir que quelques uns n'étaient pas affectés par leur passage dans les massifs filtrants et que d'autres étaient encore plus concentrés en sortie qu'en entrée d'ouvrage. Nous allons maintenant voir si ces capacités de traitement ont été impactées par le temps de pluie.

4.3.2 Performances d'épuration en temps de pluie

Les campagnes du 4.Wint16, 5.Winter16, 6.Spri16 et le 11.Winter17 faites à Falkwiller ont été concernées par un temps de pluie. Les rendements d'épuration moyens des médicaments ont été exprimés en fonction des concentrations et non en fonction des charges de micro-polluants entrantes et sortantes (voir fin de partie 4.3.1 page 231).

Rendements d'épuration moyens par médicament : Sur l'ensemble de ces campagnes de prélèvement, 40 rendements d'épuration moyens ont pu être calculés (figure 4.8 page 237). Parmi ces rendements d'épuration :

- le gabapent in et la sulfaméthoxazole ont eu des valeurs négatives, respectivement de -14 % et de -295 $\%\,;$
- le pantoprozole n'a pas été dégradé et/ou stocké par le FPRvv;
- 37 résidus médicamenteux ont été abattus par le FPRvv à des valeurs comprises entre 14 % (fénoprofen) et plus de 99% (Atenolol);
- 6 molécules des 37 décrites précédemment présentaient de forts écarts-types qui, en les considérant, mettent en évidence qu'une partie des rendements d'épuration ont été négatifs.

Répartition des classes de performance en fonction des campagnes de prélèvement : Pour ce qui est de la répartition des rendements moyen d'épuration dans les différentes classes de performances et à travers les saisons, on peut observer que :

- les abattements ont principalement été compris entre 30 % et 70 %. 8 à 11 molécules ont été concernées lors de chaque campagne de prélèvement (figure 4.9 page 237). On peut observer une dégradation de traitement comparativement au temps sec;
- les classes de performance de 70-90 % et de 90-100 % ont été moins présentes en temps de pluie et ont regroupé entre 3 et 17 substances médicamenteuses par campagne;
- la classe de performance 0-30 % était plus présente que lors des prélèvements en temps sec. Elle regroupait en moyenne 2,25 molécules par prélèvement;
- les rendements d'épuration nuls concernaient entre 2 et 6 médicaments par bilan de fonctionnement et étaient du même ordre de grandeur que ceux déterminés en temps sec;
- les rendements négatifs ne regroupaient qu'en moyenne 1,5 médicaments par campagne de prélèvement et représentent la plus faible des classes de performance observées pour le temps de pluie.

En ce qui concerne la saisonnalité, il est difficile d'observer des tendances significatives tant le nombre de campagne par saison est limité.



Figure 4.8 – Rendements d'épuration moyens des résidus médicamenteux observés en temps de pluie dans le FPRvv de Falkwiller.



Figure 4.9 – Rendements d'épuration moyens observés par campagne de prélèvement en temps de pluie et regroupés par classes de performances sur le FPRvv de Falkwiller.

Comme pour les valeurs observées en temps sec, on peut se demander si les rendements d'épuration de chaque molécule ont été constants dans le temps.

La figure 4.10 page 238 met en évidence qu'aucune des molécules présentes lors de chaque campagne n'a eu le même abattement. On peut même observer que la plupart des médicaments appartiennent

à au moins deux classes de performance, montrant ainsi une forte variabilité de leur abattement lors des épisodes pluvieux. Pour les molécules moins présentes, on peut tout de même noter des abattements supérieurs à 70%: la quétiapine (n=3), le diclofénac (n=2) ainsi que l'O-Desmethyltramadol, l'halopéridol, l'ésoméprazole, le doxépin et l'atenolol, ces derniers étant présents lors d'une seule campagne. Bien que le sulfaméthoxazole n'ait été présent que deux fois, ce dernier avait des rendements d'épuration négatifs de -425 % et -165 % mettant ainsi en évidence un relargage de cette molécule par le FPRvv.



Figure 4.10 – Rendements d'épuration des médicaments regroupés par classes de performances relevées au cours des campagnes de prélèvement de temps de pluie sur le FPRvv de Falkwiller.

Regroupement des molécules en fonction de leur abattement et leur concentrations dans les eaux : En reprenant l'approche réalisée précédemment pour regrouper les médicaments en fonctions des rendements d'épuration moyens, des concentrations moyennes en entrée et en sortie ainsi que des écarts-types de chacune de ces variables, nous obtenons quatre groupes significativement différents (tableau 4.6 page 239). L'ACP qui a permis cette classification est très similaire à celle faite sur le temps sec (figure 4.7 a. page 235). En effet, sur la figure 4.11 a. page 239, les rendements moyens ont été fortement et négativement corrélés à leur écarts-types. Cependant ils ne l'ont pas été avec les concentrations en entrée et en sortie. Ces dernières ont été positivement corrélées entre elles ainsi que leur écarts-types. Cette différence met en lumière que lors d'un épisode pluvieux, les

concentrations en sortie ont été positivement corrélées aux concentrations en entrée de FPRvv. Cette observation confirme que dans ces conditions le FPRvv ne semblait pas en mesure d'abattre fortement les médicaments présents dans les EU.



Figure 4.11 – Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur rendements d'épuration moyens (Rend), les concentrations entrée en (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que les écartstypes associés (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET) observés sur le FPRvv de Falkwiller en temps de pluie, avec :(a.) ACP, (b.) Représentation des individus regroupés en quatre groupes.

Groupe	Nom de la molécule
1	Le sulfaméthoxazole.
2	Le fénoprofen, le gabapentin et la lamotrigine.
3	L'amitriptyline, l'ampicillin, l'antorvastatine, l'atenolol, le bisoprolol, la caféine, la car-
	bamazépine, la clindamycine, le diclofénac, le doxépin, l'érythromycin, l'ésoméprazole,
	l'halopéridol, l'ibuproféne, l'indométhacin, Kétoprofen, Lévétiracetam, Losartan, Mé-
	toprolol, Nadolol, Naproxen, l'O-Desmethyltramadol, l'ofloxacin, l'oméprazole, le pan-
	toprozole, le paracétamol, le phloroglucinol, le propafénone, la quétiapine, le sotalol, la
	sulfadiazine, le telmisartan et le triméthoprime.
4	Alpha éthinylestradiol, Théophylline et Tramadol.

Tableau 4.6 – Composition des groupes de médicaments rassemblés en fonction de leur rendement d'épuration moyen et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie du FPRvv de Falkwiller en temps de pluie.

Parmi les quatre groupes de médicaments mis en évidence (figure 4.11 b. page 239) :

- le groupe 3 a rassemblé une grande partie des médicaments, à savoir 33 d'entre eux. Il se caractérisait par des rendements d'épuration moyens de 61 % (+/- 21 %), ainsi que des concentrations en entrée et en sortie de FPRvv relativement faibles. La triméthopine et le kétoprofène étaient en milieu de classe;
- le groupe 4 regroupait quant à lui trois médicaments qui ont été décrits par leur importante concentration en entrée et en sortie de FPRvv ainsi que par la forte variabilité de ces concentrations. Le tramadol puis la théophylline se trouvaient être au milieu du groupe;
- trois molécules ont été rassemblées dans le groupe 2 et elles se différenciaient des autres par de fortes variabilités dans leur abattement. La lamotrigine est la plus au centre du groupe des trois composés;
- le sulfaméthoxazole fut quant à lui l'unique représentant du groupe 1 et a été caractérisé par des rendements négatifs avec une forte variabilité au cours des campagnes.

Groupe	Paramètre	v.test	Moyenne dans la catégo-	Moyenne générale $(+/-$
			rie (+/- E.T.)	E.T.)
1	ET.Rend	3,44	1.30 (+/-0)	0.28 (+/-0.3)
	Rend	-5,70	-2.95 (+/- 0)	$0.49 \ (+/- \ 0.6)$
2	ET.Rend	3,93	0.94 (+/-0.22)	0.28 (+/- 0.3)
	Rend	2,82	0.62 (+/-0.22)	0.49 (+/-0.6)
	Cout.ET	-2,40	0.55 (+/-1.3)	0.99 (+/-2.44)
9	Cin.ET	-3,29	0.95 (+/-1.64)	2.35 (+/-5.76)
J	Cin	-3,53	2.10 (+/-3.22)	5.01 (+/-11.19)
	Cout	-3,74	0.48 (+/-0.91)	1.28 (+/-2.9)
	ET.Rend	-4,07	0.19 (+/-0.15)	$0.28 \ (+/-0.3)$
	Cin	5,99	42.69 (+/-4.16)	5.01 (+/-11.19)
4	Cout	$5,\!87$	$10.86 \; (+/-1.75)$	$1.28 \; (+/-2.9)$
4	Cin.ET	5,49	20.13 (+/-8.4)	2.35 (+/-5.76)
	Cout.ET	4,00	6.47 (+/-5.3)	0.99 (+/-2.44)

Tableau 4.7 – Caractérisation des groupes de médicaments obtenus lors du temps de pluie sur le FPRvv à Falkwiller réalisé en fonction de leur rendement d'épuration moyen (Rend), les concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que leur écart-type associé (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET).

4.4 Rendements d'épuration des FPRvv de Lutter

Toutes les campagnes faites à Lutter sont concernées par le temps sec à l'exception de la campagne faite le 11.Wint17 qui sera analysée dans un second temps. Ce nombre important de campagnes réalisées en temps sec, comparativement à Falkwiller, est la conséquence d'une volonté d'éviter le temps de pluie sur cette installation. En effet, avant les travaux de réhabilitation du trop-plein en entrée de STEU, qui ont eu lieu après une année et demi de suivi des performances d'épuration, les précipitions provoquaient la mise en charge du canal venturi, rendant tout prélèvement impossible.

Aussi, la campagne de 3.Wint16 a été faite alors que le deuxième étage de traitement était colmaté (figure 4.12 page 240). Les eaux provenant du premier étage s'écoulaient dans la ZRV en passant par les trop-pleins des massifs filtrants. Pour cette raison, cette campagne de prélèvement a été retirée des temps secs et sera abordée dans un troisième temps.



Figure 4.12 – Deuxième étage de traitement de la STEU de Lutter colmaté lors du prélèvement du 5.Wint16

4.4.1 Performances d'épuration en temps sec

Rendements d'épuration moyens par médicament : Sur la figure 4.13 page 241, nous pouvons observer qu'au cours de ces deux années de suivi, le FPRvv de Lutter a eu un impact sur plus de 60 molécules parmi celles recherchées. Cet impact a été différent au regard des différentes substances. En effet, trois groupes se distinguent en fonction des rendements d'épuration moyens :

- les positifs : 51 molécules ont été dégradées et/ou stockées dans le FPRvv, soit 83 % des rendements observés. Ces moyennes d'abattement sont comprises entre 7 % (candésartan) et plus de 98 % (caféine). Le FPRvv a permis une amélioration de la qualité des eaux vis-à-vis des molécules. Comme observé lors de l'étude des performances du FPRvv de Falkwiller en temps sec, les plus faibles valeurs de cette catégorie ont eu des écarts-types négatifs, ce qui suppose une grande variabilité des abattements dans le temps. Les composés concernés ont été : le lévétiracetam, l'antorvstatine, le néfopam, la lamotrigine, l'érythromycin et le candésartan;
- 2. les nuls : seul l'O-Desmethylnaproxen figure dans cette catégorie et il n'a été détecté qu'une fois ;
- 3. les négatifs : 9 molécules ont eu des rendements d'épuration négatifs. Ces derniers ont été compris entre -55 % (sotalol) et -362 % (naproxen) et suggèrent un relargage provenant du FPRvv ou une déconjuguaison moléculaire de leur forme métabolisée. On peut aussi observer que seule la cyclophosphamide a eu des rendements d'épuration moyens significativement négatifs (n=2), ce qui est en contradiction avec le site de Falkwiller où elle avait été dégradée et/ ou stockée à hauteur de 99 % (n=1, figure 4.4 page 232).



Figure 4.13 – Rendements d'épuration moyens des résidus médicamenteux observés en temps sec dans le FPRvv de Lutter.

Comme pour le FPR de Falkwiller, une majorité importante des résidus médicamenteux a été dégradée et/ou stockée par le FPRvv. De plus, leur écart-type important suggère une forte variabilité de la capacité de plusieurs composés à être abattus par la STEU.

Répartition des classes de performances en fonction des campagnes de prélèvement : La figure 4.14 page 242 exprime par campagne de prélèvement, le nombre de rendement d'épuration calculé en fonction de leur classe de performance. On observe que :

- les très bons abattements compris entre 90 % et 100 % ont été majoritaires. 7 à 14 molécules ont été concernées selon les campagnes avec les maximums annuels atteints en période estivals;
- la deuxième classe d'abattement la plus présente était celle des 30-70 %. Entre 5 et 15 molécules ont été dégradées et/ou retenues dans ces proportions et avec des maximums annuels atteints là aussi en été :
- les bons rendements d'épuration (70-90 %) regroupèrent entre 4 et 11 médicaments par prélèvement. Leurs maximums annuels ont été atteints en période estivale;
- les rendements négatifs ont concerné entre 3 et 9 molécules et ont montré une tendance à l'augmentation à partir de 7.sum16. La composition de cette classe varie selon les campagnes observées, à l'exception de la carbamazépine qui était présente dans 5 cas sur 6.
- les rendements nuls concernaient peu de molécules (ente 1 et 4) et ne semblaient pas dépendre de la saisonnalité.

Contrairement aux ouvrages de Falkwiller, le FPRvv de Lutter semble avoir des performances d'épuration corrélées avec les saisons (maximums du nombre de rendement d'épuration compris entre 90 % et 100 % observés en été en 2015 et 2017). Cependant, l'augmentation du nombre de rendements d'épuration négatifs laisse à penser qu'une dégradation des capacités de traitement apparait en fonction du vieillissement. Un suivi des performances d'abattement supplémentaire permettrait de confirmer ou d'infirmer cette observation.



Figure 4.14 – Rendements d'épuration moyens observés par campagne de prélèvement de temps sec et regroupés par classes de performances sur le FPRvv de Lutter.

Au vue, des résultats précédemment décrits, on peut s'attendre à observer des capacités différentes des molécules à être dégradées et/ou stockées en fonction des campagnes considérées, comme cela a été le cas pour certaines d'entre elles dans le FPRvv de Falkwiller (voir partie 4.3.1 page 231).

Les différentes capacités des molécules à être dégradées aux cours des prélèvements sont illustrées dans la figure 4.15 page 243. Cette dernière met en évidence que :

- parmi les 28 médicaments qui ont été détectés durant quasiment toutes les campagnes de prélèvement, cinq ont toujours été abattus à plus de 70 %, à savoir : la théophylline, le paracétamol, la caféine, le bisoprolol et le losartan. Ces molécules peuvent être considérées comme facilement dégradables par le FPRvv. L'antorvastatine contrastait avec les molécules précédemment décrites car bien que cette dernière ait été éliminée à plus de 90 % dans cinq campagnes sur six, elle a été relarguée à hauteur de -239 % le 9.AUt16;
- les autres molécules qui ont été détectés dans quasiment toutes les campagnes de prélèvement, ont toutes eu une différence de plus de deux classes de performances, mettant ainsi en lumière des comportements très variables au cours du temps. Certaines ont même présenté des rendements d'épuration négatifs, à savoir : le télmisartan, le naproxen, le lévétiracetam, le fénoprofen, l'amitriptyline, l'acide méfénamique, le sotalol, le néfopam, la lamotrigine, l'érythromicyn et la clindamciyn;

- les molécules moins détectées ont été dans l'ensemble bien dégradées et/ou retenues par le FPRvv puisque les rendements d'épuration ont été en général supérieur à 30 %;
- l'Odesmethylnaproxen semble ne pas avoir été impacté par son passage à travers le FPRvv (n=2);
- le cyclophosmide a toujours été relargué par le FPRvv;
- la pentoxifylline semble n'être que peu dégradée et/ou retenue par le FPRvv;
- la sertaline, l'halopéridol, le doxépin, le bézafibrate l'aténolol et l'amoxicillin ont été dégradées et/ou retenues par le FPRvv à plus de 70 % mais détectées une seule fois.

Comme observé sur le site de Falkwiller, la dégradation des résidus médicamenteux par le FPRvv n'est pas constante au cours de temps. Les variations des concentrations en entrée de STEU ainsi que celles des rendements d'épurations rendent difficile la synthèse du devenir des médicaments dans le FPRvv.



Figure 4.15 – Rendements d'épuration des médicaments regroupés par classes de performances relevées au cours des campagnes de prélèvement de temps sec sur le FPRvv de Lutter.

Regroupement des molécules en fonction de leur abattement et de leur concentration dans les eaux : D'après l'ACP présentée dans la figure 4.16 a. page 244, le fonctionnement du FPRvv de Lutter est très similaire à celui de Falkwiller. Pour ce site, on peut retenir que :

- les concentrations en entrée et en sortie n'ont pas influencé les rendements d'épuration ;

- plus les concentrations moyennes en entrée et en sortie d'ouvrage ont été importantes, plus les concentrations ponctuelles les composantes ont été hétérogènes;
- plus les rendements d'épuration ont été importants, plus leur variabilité au cours des prélèvements a été faibles.

La réciproque de chacune de ces observations est aussi vraie. En considérant ces observations ainsi que la factor Map (4.16 b. page 244), ces médicaments ont pu être regroupés en trois groupes.



Figure 4.16 – Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur rendements d'épuration moyens (Rend), des concentrations entrée en (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que des écartstypes associés (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET) observés sur le FPRvv de Lutter en temps sec, avec :(a.) ACP, (b.) Représentation des individus regroupés en quatre groupes.

Le tableau 4.9 page 245 caractérise les trois groupes de médicaments comme suit :

- le groupe 1 a rassemblé 9 médicaments. Il est décrit par des rendements d'épuration négatifs ainsi que par de forts écarts-types. La carbamazépine et fénoprofen ont été au milieu du nuage de point et peuvent être considérés comme indicateurs de ce groupe;
- 50 molécules ont été regroupées dans le groupe 2 à cause de : leur rendement de dégradation et/ou stockage relativement bon, des concentrations en entrée d'ouvrage faibles mais supérieures à celles en sortie, ainsi que par de faibles variations au cours du temps des concentrations et des rendements. Au milieu de ce nuage de points, on retrouve le gabapentin et l'ofloxacin;
- la théophylline et le tramadol ont composé le groupe 3 et le caractérisent par leur importante concentration en entrée et en sortie ainsi que par des forts écarts-types de concentration en sortie d'ouvrage.

Groupe	Nom de la molécule
1	Carbamazépine, Clindamycin, Cyclophosphamide, Estriol, Fénoprofen, Naproxen,
	Oméprazole, Sotalol et Sulfaméthoxazole.
2	Acide clofibrique, , Acide méfénamique, Alpha éthinylestradiol, Amitriptyline, Amoxi-
	cillin, Ampicillin, Antorvastatine, Atenolol, Bézafibrate, Bisoprolol, Caféine, Can-
	désartan, Cefpodoxime poxetil, Desloratadine, Diclofénac, Dompéridone, Doxépin,
	Eprosartant, Erythromycin, Esoméprazole, Gabapentin, Halopéridol, Ibuproféne,
	Ibuprofène acyl- β -D-glucuronique, Indométhacin, Kétoprofen, L Thyroxine, Lamo-
	trigine, Lévétiracetam, Losartan, Métoprolol, Néfopam, O-Desmethylnaproxen, O-
	Desmethyltramadol, Ofloxacin, Oxcarbazépine, Pantoprozole, Paracétamol, Paraxé-
	tine, Pentoxifylline, Phloroglucinol, Pravastatin, Prédnisolone, Propafénone, Ramipril,
	Sertaline, Sulfadiazine, Telmisartan, Topiramate et Triméthoprime
3	Théophylline et Tramadol.

Tableau 4.8 – Caractérisation des médicaments en fonction de leur rendement d'épuration moyen et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie du FPRvv de Lutter en temps sec.

Groupe	Paramètre	v.test	Moyenne dans la catégo-	Moyenne générale $(+/-$
			rie (+/- E.T.)	E.T.)
Groupe	Paramètre	v.test	Moyenne dans la	Moyenne générale $(+/-$
			catégorie $(+/- E.T.)$	E.T.)
1	ET.Rend	6.2	3.92 (+/-2.54)	0.72 (+/-1.66)
	Rend	-7.07	-2.08 (+/- 0.96)	0.23 (+/-1.05)
2	Rend	6.18	0.62 (+/-0.24)	0.23 (+/-1.05)
	Cin	-2.25	21.58 (+/-57.18)	40.57 (+/-139.21)
	Cout	-2.37	2.58 (+/-9.38)	5.36 (+/-19.33)
	Cin.ET	-2.39	15.43 (+/-40.04)	29.29 (+/-95.63)
	Cout.ET	-2.73	2.4 (+/-8.41)	5.2 (+/-16.94)
	ET.Rend	-5.47	0.17 (+/-0.23)	0.72 (+/-1.66)
	Cin.ET	6.46	462.3 (+/-204.9)	29.29 (+/-95.63)
3	Cin	6.36	661 (+/-330)	40.57 (+/- 139.21)
	$\operatorname{Cout.ET}$	6.01	76.58 (+/-38.06)	5.2 (+/- 16.94)
	Cout	5.63	81.63 (+/-55.52)	5.36 (+/-19.33)

Tableau 4.9 – Caractérisation des groupes de médicaments obtenus lors du temps sec sur le FPRvv à Lutter réalisé en fonction de leur rendement d'épuration moyen (Rend), les concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que leur écart-type associé (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET).

Malgré des performances d'épuration très hétérogènes au regard des variations entre deux prélèvements, il a été possible de regrouper ces micro-polluants en trois groupes en fonction de leur devenir dans le FPRvv de Lutter. Ces observations ont été faites en se basant sur des temps sec.

Nous allons maintenant aborder les performances de cet ouvrage lorsque les débits entrants ont été impactés par un temps de pluie.

4.4.2 Performances d'épuration en temps de pluie

Sur le site de Lutter, seuls les prélèvements du 11.Wint17 ont été faits en temps de pluie. Dans cette partie les taux d'abattement sont exprimés en concentration pour ne pas prendre en compte les débits ayant pu passer par les trop-pleins et by-passe des différentes parties de la STEU.

Peu de médicaments ont été détectés pendant ce prélèvement du fait d'une forte dilution des eaux (figure 4.2 page 230). Cependant parmi les 11 rendements d'épuration calculés, plusieurs observations marquantes peuvent être soulignées :

- seulement deux médicaments ont été retenus et/ou dégradés dans le FPRvv. Il s'agissait de la sertaline et du tramadol. Ces deux derniers étaient en temps sec relativement bien abattus par le FPRvv, respectivement 94 % et 63% (figure 4.13 page 241);
- trois rendements d'épuration ont été nuls. L'alpha éthinylestradiol et l'ibuprofène étaient été abattus à hauteur de 69 % et 92 % en temps sec alors que le naproxen était relargué à hauteur de 240% par la STEU;
- les médicaments concernés par des rendements d'épuration négatifs ont été le bisoprolol, le kétoprofen, l'aténolol, la théophylline, la caféine et le paracétamol. En temps sec ces molécules présentaient des abattements positifs et très bons (supérieurs à 96 %).

Ces résultats peuvent s'expliquer par un mauvais échantillonnage des eaux du fait que toutes les eaux arrivant sur le site transitaient par le canal venturi en entrée puis une partie d'entre elle rejoignait directement la ZRV via le trop-plein du premier ouvrage de bâché sans emprunter le canal venturi en sortie de FPRvv. Ce dernier ne voyait donc pas ce flux. Les prélèvements étant asservis au débit, le préleveur en entrée de STEU s'est certainement et rapidement rempli d'eau claire alors qu'en sortie de FPRvv, le préleveur prélevait des eaux certes traitées mais plus chargées que les eaux en entrée de FPRvv fortement diluées. Cette hypothèse est en partie confirmée par le nombre de prélèvements réalisés par les préleveurs en entrée et en sortie de FPRvv qui montrent une différence de représentativité des flux : respectivement 376 et 152 prélèvements ponctuels.

Une autre possibilité peut être un relargage important du FPRvv qui serait dû au lessivage des massifs filtrants par les volumes anormalement importants d'eau.



Figure 4.17 – Taux d'abattement des médicaments lors du temps de pluie sur le FPRvv de Lutter.

En temps de pluie, le FPRvv de Lutter n'a permis une épuration que de quelques molécules. Cependant nous ne disposions que d'une campagne dans ces conditions, ce qui n'est pas suffisant pour refléter un comportement représentatif. Aussi les difficultés à obtenir un échantillon représentant fidèlement les capacités d'épuration de cet ouvrage ne nous permettent pas de conclure.

4.4.3 Focus sur les performances d'épuration lors du colmatage des FPR du deuxième étage

Lors de la campagne du 5.Wint16, le deuxième étage de traitement des FPR de Lutter était colmaté. Le colmatage des FPR peut avoir lieu sur le premier étage de traitement pour diverses raisons (excès de boues, mauvaise minéralisation des boues, saturation du massif filtrant par la biomasse, etc) mais plus rarement sur le deuxième étage où les eaux qui sont déversées ont déjà été filtrées par le premier étage, dans une certaine mesure.

Dans le cas présent, le colmatage serait, d'après le Service d'Assistance Technique aux Exploitants de Station d'Épuration (SATESE) du Haut-Rhin, un excès de particules assez fines dans les EU qui passent à travers le premier étage de traitement, car la granulométrie du massif y est plus importante, et qui sont par la suite retenues sur le deuxième étage car là la granulométrie y est relativement plus fine. La présence de ces particules dans les EU ferait suite à la période hivernale et serait fréquemment observée. De plus à cette période l'année, les roseaux sont faucardés et toujours en hibernation et ils ne favorisent pas l'infiltration des eaux.

En curatif, l'exploitant a by-passé le deuxième étage pour faire baisser le niveau d'eau et assécher sa partie supérieure. Par la suite, le voile de boue fut extrait et stocké sous bâche sur le site avant traitement.

Les capacités d'épuration du FPRvv ont pu être mesurées et sont rapportées par la figure 4.18 page 247. On peut observer que :

- malgré l'avarie technique le FPRvv a tout de même été en mesure de réduire le flux de 18 médicaments. Ces derniers ont été compris entre 97 % (paracétamol) et 21 % (gabapentin) et correspondent aux valeurs observées en temps sec. De ce point de vue, il n'y a pas de dégradation des performances d'épuration;

- les quatre molécules ayant eu un abattement nul lors de ces prélèvements étaient dégradées et/ou stockées par le FPRvv en temps sec. Leurs performances moyennes étaient de : 81 % (ésoméprazole), 74 % (acide méfénamique), 71 % (L-Thyroxine) et le 70 % (phloroglucinol). Pour ces molécules, il a clairement eu une dégradation importante des capacités de traitement du FPRvv;
- parmi les molécules ayant eu des rendements d'épuration négatifs, sept présentaient des performances positives en temps sec, à savoir : 85 % (kétoprofen), 81 % (diclofénac), 80 % (métoprolol), 63 % (tramadol), 23 % (pentoxifylline), 20 % (érythromycin) et 16 % (candésartan). Là aussi, en ce qui concerne ces molécules, ces prélèvements ont traduit une dégradation des performances d'épuration précédemment observées en temps sec. Les sept autres molécules ont, quant à elles, eu des rendements d'épuration en temps sec qui étaient aussi en moyenne négatifs.



Figure 4.18 – Taux d'abattement des médicaments lors du colmatage du deuxiéme étage du FPRvv de Lutter le 5.Wint16.

D'un point de vue général, le FPRvv permet quand même un abattement plutôt positif des flux de résidus médicamenteux avec tout de même certaines molécules qui n'ont pas été significativement abattues par le FPRvv et d'autres qui ont été relarguées ou déconjuguées par le premier étage de traitement. Ces valeurs anormales et négatives, par rapport au temps sec, laissent à supposer que ces molécules sont dégradées dans une faible partie par le premier étage de traitement et dans une grande majorité par le second étage. Des mesures des performances d'abattement étage par étage de traitement permettraient de vérifier cette hypothèse, mais ces dernières n'ont pas été réalisées au cours de ces travaux.

4.5 Conclusion du chapitre

Dans les EU, entre 50 et 60 molécules ont été détectées en moyenne sur les deux sites d'étude. Parmi elles, 11 ont été systématiquement présentes à Falkwiller et 4 sur le site de Lutter, traduisant une consommation régulière de ces dernières par la population raccordée à l'assainissement collectif. Sur les deux sites le bisoprolol et la caféine font partie de ces molécules récurrentes. De plus, les concentrations moyennes ont principalement été comprises entre 10 ng/L et 100 μ g/L.

En temps sec, le devenir des médicaments dans les FPRvv est très hétérogène entre molécules mais aussi entre chaque campagne de prélèvement. Cependant, on a observé qu'une majorité des composés était dégradée à plus de 70 % avec des maximums allant à plus de 90 %. Pour ces derniers la technologies des FPRvv semble bel et bien permettre une réduction importante du flux des micropolluants médicamenteux. Aussi nous avons vu que les rendements d'épuration n'étaient pas corrélés aux concentrations des EU en médicaments, donc que les processus d'abattement étaient relativement robustes. Par ailleurs, sur les deux sites la majorité des médicaments ont été caractérisés par des rendements d'épuration avoisinant les 60 %, ainsi que par de relatives et faibles concentrations en entrée et en sortie de FPRvv. Enfin, une faible partie présentait des taux d'abattement négatifs, ce qui met en lumière la présence de phénomènes de relargage ou de déconjugaison moléculaire dans les FPRvv.

En temps de pluie, le nombre relativement important de campagnes de prélèvement sur le site de Falkwiller a mis en évidence que malgré une forte dilution des EU, plus de 40 molécules ont été détectées dans les eaux en entrée et en sortie de STEU. Les taux d'abattement ont été majoritairement compris entre 30 % et 70 % et mettent en évidence un dégradation générale des capacités de traitement du FPRvv en comparaison au temps sec. Pour le site de Lutter, il n'a pas été possible de conclure sur le temps de pluie car il n'y a eu qu'une campagne répondant à cette condition.

Enfin, la campagne de prélèvement réalisée lorsque le deuxième étage de traitement de Lutter était by-passé à cause d'une avarie, laisse à penser qu'un FPR à un étage de traitement ne permet pas une bonne dégradation des médicaments par rapport aux performances obtenues en temps sec et sur deux étages de traitement. Chapitre 5

Capacités d'épuration et de dispersion des résidus pharmaceutiques par les ZRV Dans le chapitre 4 page 225, nous avons pu observer, d'une part, que les Eaux Usées (EU) contenaient plusieurs dizaines de résidus médicamenteux et, d'autre part, que les Filtres Plantés de Roseaux à deux étage à écoulement vertical (FPRvv) dégradaient et/ou stockaient une majorité du flux de micro-polluants. Cependant, une partie de ce flux n'est pas retenu et, par des phénomènes de relargage et/ou de déconjugaison moléculaire, les eaux en sortie de FPRvv ont été dans certains cas plus chargées qu'à leur entrée. Bien que chargées encore en résidus médicamenteux, ces eaux rejoignent le milieu naturel en passant par les Zones de Rejet Végétalisée (ZRV). Ces dernières reçoivent donc des eaux contenant encore des médicaments et le devenir de ces derniers dans ces ouvrages est encore méconnu.

Dans ce chapitre nous allons aborder le devenir des médicaments dans les ZRV de Lutter et de Falkwiller. Pour ce faire, nous allons observer la qualité des eaux en entrée et en sortie d'ouvrage ainsi que de la capacité d'abattement des ZRV et la dissipation des molécules dans les matrices solides (plantes et boue). L'étude des performances d'épuration se fera site par site avec une double approche pour le site de Falkwiller où les rendements d'épuration seront observés dans un premier temps en considérant les flux en entrée et sortie de ZRV puis dans un second temps en ne tenant compte que des concentrations à ces mêmes points. En effet, la ZRV de Falkwiller a la particularité de réduire les volumes d'eau entrants et peut conduire à une concentration des eaux en sortie. Enfin, l'aspect complémentarité d'abattement des ZRV par rapport aux FPRvv sera abordé.

5.1 Devenir des résidus médicamenteux dans la ZRV de Lutter

5.1.1 Seasonal and aging effect on the behavior of 86 drugs in full-scale Surface Treatment Wetland : removal efficiencies and distribution in plants and sediments

L'étude du devenir des résidus médicamenteux dans la ZRV de Lutter est ici proposée via une publication scientifique. En effet, ces travaux ont été valorisés via par un article scientifique publié dans le journal *Science of the Total Environment* [273] qui a été intégré tel-quel dans ce mémoire.

Cet article aborde l'état des lieux qualitatif et quantitatif des médicaments entrants, sortants et se dispersant au sein de la ZRV. Grâce au suivi des performances d'épuration de l'ouvrage ainsi qu'à l'étude du transfert des substances vers les plantes, il nous a été possible de confirmer que la ZRV a une capacité à abattre une partie du flux entrant de micro polluants et que cette dernière est fonction des saisons. Pour approfondir la question du devenir des médicaments, les plantes et la boue ont été analysés et ont montré une certaine capacité des plantes à absorber de façon sélective des résidus médicamenteux, ainsi qu'une dynamique d'adsorption et de relargage pour la boue en fonction des saisons.
Science of the Total Environment 615 (2018) 1099-1109



Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv

Science are Total Environment

Seasonal and ageing effect on the behaviour of 86 drugs in a full-scale surface treatment wetland: Removal efficiencies and distribution in plants and sediments



Maximilien Nuel^{a,b}, Julien Laurent^a, Paul Bois^a, Dimitri Heintz^b, Adrien Wanko^{a,*}

^a Icube, UMR 7357, ENGEES, CNRS, Université de Strasbourg, 2 rue Boussingault, 67000 Strasbourg, France

^b Plant Imaging and Mass Spectrometry, Institut de Biologie Moléculaire des Plantes, UPR 2357, CNRS, 12 rue du Général Zimmer, 67084 Strasbourg, France

HIGHLIGHTS

GRAPHICAL ABSTRACT

- Data were collected during 2 years of field work on a full-scale SFTW.
- Over two years, the SFTW drug removal ability decreased due to the ageing effect.
- In summer, drugs are accumulated in the mud and released from it in winter.
- Drug compounds were dissimilarly transferred from water to local plants in the SFTW.
- The SFTW drug removal efficiency increases during warm periods.

ARTICLE INFO

Article history: Received 4 August 2017 Received in revised form 7 October 2017 Accepted 7 October 2017 Available online xxxx

Editor: D. Barcelo

Keywords: Pharmaceutical compounds Seasonality Sediment Plants Removal efficiency Ageing



ABSTRACT

The presence of human drugs in the aquatic environment is partly due to an incomplete and insufficient removal process of wastewater treatment plants (WWTPs). Thus, drug traces are observed at different concentrations in water bodies, sediments and aquatic plants all over the world. At the same time, Surface Flow Treatment Wetlands (SFTWs) at the outlet of WWTPs are commonly observed in small municipalities as complementary treatment. However, little is known regarding the role of SFTWs in the complementary mitigation of emerging contaminants, such as drugs, and the interactions between drugs, plants and sediment throughout the seasons. For that reason, we conducted sampling sessions over a period of two years on a full-scale SFTW downstream of a vertical-flow constructed wetland. At each session, the SFTW influent and effluent, as well as five different plant species and one composite sediment sample, were sampled. We detected more than fifty pharmaceutical compounds in the inflow and outflow water. The compounds most frequently detected were bisoprolol and ketoprofen. We emphasized that the SFTW removal ability was better in the summer than in the winter, due to the impact of weather on physicochemical parameters. Large variations of removal efficiencies were also observed when considering all of the detected compounds. Large seasonal variations were also observed for each compound. In addition, the study of the five plants showed their ability to uptake drugs from water and soil to

* Corresponding author.

https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.061 0048-9697/© 2017 Published by Elsevier B.V.

Abbreviation: Aut, autumn; BOD, biochemical oxygen demand; COD, chemical oxygen demand; CW, constructed wetland; HLB, hydrophilic lipophilic balance; K_d, solid-liquid partition coefficient; K_{ow}, octanol-water partition coefficient; MS/MS, tandem mass spectrometry; NK, Kjeldahl nitrogen; PE, population equivalent; QL, quantification limit; RE, removal efficiencies; SFTW, surface flow treatment wetland; SPE, solid phase extraction; SS, suspended solids; Sum, summer; TP, total phosphorus; TTT, treatment; UPLC, ultra performance liquid chromatography; VFCW, vertical-flow constructed wetland; Win, winter; WWTP, wastewater treatment plant.

E-mail addresses: mnuel@engees.eu (M. Nuel), julien.laurent@engees.unistra.fr (J. Laurent), p.bois@unistra.fr (P. Bois), dimitri.heintz@ibmp-cnrs.unistra.fr (D. Heintz), wanko@unistra.fr (A. Wanko).

Constructed wetland Polishing treatment the leaves in a species-specific manner. The pharmaceutical composition of the sediment was also correlated with the season: the maximum occurrence was reached in summer, and the minimum was reached in winter. Finally, the continuous decrease in removal efficiencies highlights the ageing effect on SFTW removal ability. © 2017 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Surface Flow Treatment Wetlands (SFTWs) can be used for wastewater and storm water treatment. SFTWs have water flowing in a horizontal direction above the surface of a permanently saturated soil, flowing through macrophytic vegetation (Fonder and Headley, 2013). SFTWs generally have a shallow sealed basin or sequence of basins and water surface above the substrate (Kadlec and Knight, 1996), acting as a polishing treatment. In France, since 2009, there has been an increase in SFTW between wastewater treatment plants (WWTPs) and the receiving aquatic environment. They are considered as a treatment complementary to the WWTP but no regulations on removal efficiencies apply. Considering international references, this study approaches the case of a pond. Nevertheless, to be consistent with the French context and previous studies (Laurent et al., 2015; Nuel et al., 2015; Nuel et al., 2017a, 2017b, 2017c), the acronym SFTW is used in this study.

The main ecosystem services we are looking at are those related to regulation (Malamaire, 2009): (i) particulate matter retention, (ii) limitation of hydraulic and pollutant loads to surface waters through infiltration, evapotranspiration or evaporation (Boutin et al., 2010), (iii) hydraulic peak attenuation and (iv) additional pollutant mitigation (Verlicchi and Zambello, 2014). The main mechanisms likely to be involved are (Toet et al., 2005): infiltration, evapotranspiration, biological degradation, nutrient uptake by plants, photodegradation or transformation and settling.

Municipal wastewater is the major pathway for pharmaceuticals to reach the aquatic environment (Kolpin et al., 2002; Zorita et al., 2009). Many studies have indicated that the elimination of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment plants is often incomplete (Ternes, 1998; Writer et al., 2013). CWs have also been found to remove a variety of pharmaceuticals with promising results (Verlicchi and Zambello, 2014). Several processes are involved in the removal of pharmaceuticals in CWs, including plant uptake, photodegradation, hydrolysis and microbial degradation. Plants seem to contribute to the removal of pharmaceuticals from water (Matamoros et al., 2012a, 2012b), and there is also evidence for a direct uptake of pharmaceuticals by several plant species (Shenker et al., 2011; Carvalho et al., 2014). In addition to direct uptake, plants may facilitate the removal of pharmaceuticals by the release of root exudates into the rhizosphere (Zhang et al., 2011). The root exudates released by plants, such as sugars and organic acids can provide organic carbon and a nutrient source for microorganisms in the rhizosphere (Vanek et al., 2010). Although several studies have documented a significant removal of pharmaceuticals in CWs, data on the direct uptake of pharmaceuticals by wetland plants are sparse and restricted to a few selected compounds and plant species (Dordio et al., 2011; Matamoros et al., 2012a, 2012b; Zhang et al., 2011).

The fate and behaviour of pharmaceuticals and their metabolites in wastewater treatment plants (WWTPs) and surface waters have been the subject of numerous studies (Ellis, 2006; Gros et al., 2006; Vazquez-Roig et al., 2010). The results of these studies indicated that conventional WWTPs are not able to completely remove these micropollutants from wastewaters and they are consequently discharged into the aquatic environment. However, most of the studies on the fate of pharmaceuticals in WWTPs and river water are focused on the aqueous phase, as the determination of compound concentrations in the solid fraction (suspended solids, sediment or sludge) is complex. Nevertheless, Verlicchi and Zambello (2015) reviewed 59 papers published between 2002 and 2015, referring to approximately 152 drug

compound concentrations in different kinds of WWTP sludge. They reported that many drug compounds were detected in the sludge, with a high variability of concentrations between 0.1 ng/g and 10 μ g/g. The screening of sewage sludge showed that these micropollutants are present in this medium (Petrović et al., 2005; McClellan and Halden, 2010; Verlicchi and Zambello, 2015), and an accumulation in sediments was also reported for several compounds (Nilsen, 2007; Vazquez-Roig et al., 2010; Verlicchi and Zambello, 2015).

The aim of this paper is to highlight the different behaviours and the transfer to plants and sediment of >80 pharmaceutical compounds in a full-scale SFTW. The results are based on sampling sessions carried out during 20 months on inlet water, outlet water, 5 plant species and one composite sediment from a pond as an SFTW.

2. Materials and methods

2.1. Study site

The studied SFTW is located in Lutter (Alsace, France) and was described in Nuel et al. (2017a, 2017b). Briefly, the upstream WWTP is a two-stage Vertical Flow Constructed Wetland (VFCW), designed and operated according to the French guidelines (Molle et al., 2005). Before the first stage, a screening device is used as pretreatment to remove the largest particles. The WWTP receives only municipal wastewater from 970 population equivalent (PE) and was commissioned in 2009. The SFTW receives water from the VFCW second-stage outlet and from WWTP bypasses in the case of extreme rain events. The SFTW characteristics and inlet macropollutant concentrations expected are summarized in Table 1. Currently, natural vegetation is present only near the banks.

2.2. Monitoring of environmental parameters

The physicochemical parameters of the water at the SFTW inlet and outlet were monitored with a multi-parameter probe (YSI Incorporated,

Table	1
SFTW	general characteristics.

Characteristics		Lutter
Design		Pond
Bank slope		1/4
Water depth (m)		0.1-0.2
Maximal width (m)		13
Maximal length (m)		40
Surface (m ²)		750
Surface per PE (m ²)		0.77
Volume (m ³)		425
Theoretical hydraulic residence	time (h)	84 (±31)
Mean residence time derived fr	rom tracer experiments (h) ^a	15 (±7.8)
Mud thickness (m)		0.117
		(± 0.104)
Inlet concentrations (mg L ⁻¹) ^b	Biological oxygen demand (BOD)	28.5
	Chemical oxygen demand (COD)	38
	Suspended solids (SS)	46
	Kjeldahl nitrogen (NK)	2.5
	Total phosphorus (TP)	3.9

^a Data from Nuel et al. (2017a, 2017b, 2017c).

^b Data from Nuel et al. (2017b).

Yellow Springs OH, USA) to allow for the assessment of the effluent quality and their potential impact on pollutant removal capacities. For each sampling session, pH, conductivity, temperature, dissolved oxygen and redox potential were monitored every 5 min. The SFTW inlet and outlet flow rates were continuously monitored by built-in exponential section venturis (ISMA, Forbach, France) and ultrasonic probes (IJINUS, MELLAC, France). An in situ weather station (ADCON Telemetry, Klosterneuburg, Austria) collected weather data, including rain characteristics, wind speed, air hygrometry, solar radiation and atmospheric pressure. These data were used to estimate the evaporated volumes (due to the free-water surface) by the Rohwer equations (Rohwer, 1931) and the evapotranspired volumes (due to the development of plants) by the Penman-Monteith equation (Monteith and Unsworth, 1990). These losses/gains of water were used to compute the water mass balance for each sampling session.

2.3. Sample collection

The sampling sessions began on July 2015 and occurred on a regular basis during a period of 24 months. Overall, 7 sampling sessions were achieved. The SFTW inlet and outlet water (7 samples of each), plants (20 samples) and sediments (7 samples) were collected as described in Fig. 1.

2.3.1. Water

The SFTW inlet and outlet water samples were collected in glass bottles by automated refrigerated samplers (TELEDYNE ISCO, Lincoln, Nebraska) and kept cold (between 0 and 3 °C). Flow-proportional samples were taken to get representative average samples. The minimum sampling frequency was set at 150 samples (50 mL each) over a period of 24 h. Depending on the weather and flow patterns, between seven and 14 L per sampler were thus collected.

2.3.2. Plants

The SFTW vegetation is characterized by the planted local species (*Juncus effusus* and *Salix alba*) and the natural development of endogenous plants. Vegetation has naturally evolved since 2009. For this study, five target plants were sampled; white willow (*Salix alba*), yellow flag (*Iris pseudacorus*), soft rush (*Juncus effusus*), callitriche (*Callitriche palustris*) and sedge (*Carex caryophyllea*) (Fig. 1); only the leaves were collected to maintain the safety of the plants. The plants were chosen to be located around the SFTW influent pipe and near the preferential flow (as previously determined by dye tracer experiments in Laurent et al., 2015 and Nuel et al., 2017a). Willow, soft rush, callitriche and sedge were located <50 cm from the inlet whereas yellow flag was located 2 m away from the inlet. Approximately 150 g of each species was cut and kept in a cooler (between 0 and 3 °C) during transport. Samples were stored in a freezer (-20 °C) prior to pharmaceutical extractions and analysis.

2.3.3. Sediment

The SFTW presents an important mud thickness due to the ageing effect (Nuel et al., 2017a): between 10 and 50 cm of mud have been deposited at the bottom of the SFTW. Three samples of superficial mud from the SFTW inflow pipe, middle system and outflow pipe provided a composite sample of approximately 100 g (Fig. 1) that was kept in a cooler (between 0 and 3 $^{\circ}$ C) during transport, until extraction and analysis for pharmaceutical compounds.

2.4. Sample preparation

Sample preparation and drug extraction methodologies are fully described in Nuel et al. (2017c). Nevertheless, a summarized description of these methodologies is proposed below.

2.4.1. Drug extraction from aqueous samples

Water collected (200 mL) from the SFTW inflow and outflow (Fig. 1) was filtered through glass fibre filters at 1.22 μ m and 0.45 μ m. The resulting sample was then concentrated using a tandem specific-phase extraction (SPE) C18 and 1 g of the Hydrophilic-Lipophilic Balance (HLB) cartridge system (Imchem-Waters, Versailles, France). After concentration, the cartridges were eluted into glass vials with 10 mL of methanol. Next, the samples were dried using a SpeedVac (Savant Thermo Scientific, Villebon sur Yvette, France) and stored at - 80 °C until analysis.

2.4.2. Drug extraction from plants

The collected plant tissues (150 g fresh weight) were lyophilized. A total of 20 g dry weight of each sample was ground with a Tissue Lyser I (QIAGEN, Courtaboeuf, France). The resulting powder was solubilized in 1 L acetonitrile with 0.5% formic acid (v:v) under gentle mixing over a period of 24 h at 4 °C. The supernatant was filtered through a 1.22 μ m glass fibre filter. Then, the samples were concentrated using an SPE SiO₂ cartridge system (Imchem-Waters, Versailles, France). After concentration, the cartridges were eluted into glass vials with 10 mL of methanol:water (20:80 v:v). Next, the samples were dried using a SpeedVac (Savant Thermo Scientific, Villebon sur Yvette, France) and stored at -80 °C until analysis.

2.4.3. Drug extraction from sediment

One hundred grams of drained sludge was macerated in 1 L of acetonitrile with 0.5% formic acid during a period of 24 h at 4 °C. Next, the solution was filtered through a 1.22 μ m glass fibre filter. Pharmaceutical compounds were extracted from the filtered solution as previously described (2.4.2 Plants).



Fig. 1. SFTW operational principles in Lutter with: (I) and (II) respectively inlet and outlet SFTW samples, a: *Juncus effusus*, b: *Carex caryophyllea*,c: *Salix alba*, d: *Iris pseudacorus*, e: *Callitriche palustris* and f: mud, with: green area: SFTW banks, blue area: SFTW free water, light brown area: accumulated SFTW mud and dark brown: initial soil under the SFTW. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2.5. Sample analysis

Drug detection and quantification methodologies have been fully described in Nuel et al. (2017c). In all, 81 drug compounds and 4 metabolites (clofibric acid, ibuprofen acyl- β -D-glucuronide, O-desmethylnaproxen, O-desmethyltramadol and Paracetamol β -D-glucuronide) were investigated (Table 1S). A summarized description of these methodologies is given below.

2.5.1. Drug detection

Each plant, sediment and water sample was dried after extraction in a vacuum concentrator without heating and stored at -80 °C. On the day of the analysis, samples were solubilized in 400 µL of ultrapure water/methanol solution (90:10 v:v). After gentle vortexing for 12 h in a cold room, the samples were centrifuged for approximately 45 min at 16000 rpm and 300 µL of the remaining supernatant was used for ultra performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry (UPLC-MS/MS) for drug identification and quantification. (Table 1S). For more details about the UPLC-MS/MS analysis and the detection of selected metabolites refer to Nuel et al. (2017c).

2.5.2. Drug quantification

Drugs detected in a sample were quantified using standard curves (from 1 μ g L⁻¹ to 10 mg L⁻¹). Regression coefficients were obtained by the linear correlation between the peak area and drug concentration, and the R² correlation of determination was always >0.96. Furthermore, RO 48–8071 was used as an internal standard and was injected at 10 μ g L⁻¹. Drug concentrations were obtained using standard curve coefficients and the drug peak areas were all divided by the RO 48-8071 peak area. Thus, UPLC-MS/MS sensitivity differences between the establishment of standard curves and the samples analyses were considered. Finally, drug quantity injected on the UPLC-MS/MS was determined and extrapolated to the initial sample amount (i.e., volume for liquid samples, mass for solid samples).

2.6. Data processing

2.6.1. Treatment efficiency

SFTW Removal Efficiencies (RE) were calculated as follows:

$$RE(\%) = \frac{C_{Inlet} \cdot V_{Inlet} - C_{Outlet} \cdot V_{Outlet}}{C_{Inlet} \cdot V_{Inlet}}$$
(1)

where

- C_{Outlet} : Outlet concentration (µg L⁻¹);
- *V*_{Outlet}: Outlet daily volume (m³/d);
- C_{Inlet} : Inlet concentration (µg L⁻¹);
- V_{Inlet} : Inlet daily volume (m³/d).

To calculate RE, all concentration data were considered according to their own analytical precisions and quantification limits (QL). Concentrations below the QL were considered equal to the QL. Furthermore, removal efficiencies were calculated only if the inlet and outlet concentrations belonged to strictly different intervals. If not, RE was considered as zero. Moreover, for more convenient interpretation of results, removal efficiencies were ranked into 6 classes, in order of increasing efficiency: <0%, 0%,]0:30],]30:70], [70:90] and]90:100].

The calculation of RE considered only one compound and not the association of the parent drug and its metabolite. In addition, an RE of 100% does not mean that the compound was fully mineralized, but that it was not detected any more at the SFTW outlet. The reason for this disappearance could be volatilization, transfer to groundwater or uptake by plants, crops, animals, grass growing on the land, adsorption on mud (or sludge) (Monteiro and Boxall, 2010). It could also be subject to conjugation processes, which change the compound structure and properties (compounds resulting from conjugation processes were not measured in this study).

2.6.2. Database

Data acquisition and analysis were performed with MassLynx software V4.3 (Waters, Guyancourt, France). Peak integration and validation were done with QuanLynx software V4.1 (Waters, Guyancourt, France). All results were extracted as text files. Custom-programmed automatic programmes in Visual Basic for Applications 7.0 (Microsoft Corporation, Washington, United States) were used to format and integrate text data to Microsoft Access (Microsoft Corporation, Washington, United States). The aim of this database was to collect all area drugs and thanks to the range of the standards, to automatically calculate the concentrations of drugs for each sample. Thus, data-processing mistakes were limited and a high repeatability of results was provided.

2.6.3. Statistical analyses

Statistical analyses, such as Student's or Wilcoxon tests or ANOVA, were performed with R software (R Development Core Team, 2008).

3. Results

During these 2 years of study in a complex environment, physicochemical, meteorological and water quality data were collected. They characterized the different sampling sessions considering abiotic parameters. We will start by characterizing the local weather and physicochemical parameters for the eight sessions. Then, we will comment on the water budget, as removal efficiencies were calculated from the daily pollution load. Thereafter we will analyse drug concentrations in the influent, effluent, plants and sediment. We will eventually propose a qualitative and quantitative analysis of the removal efficiencies.

3.1. SFTW local weather

The weather parameters were significantly different at each sampling session: wind speed (p-value < 2.2E - 16), solar radiation(p-value = 5E - 11), hygrometry (p-value = 5.7E - 08) and barometric pressure (p-value = 4.5E - 04). Air temperature was significantly different but to a lower extent (p-value = 1.6E - 02).

According to the air temperature (Table 2), experiments are considered as seasonal averages for each season (Lameteo.org, 2017). During 5.Wint16 sampling session, the VFCW second treatment stage was clogged for a few days before the session.

3.2. Water budget

The SFTW influent and effluent flow rates were all compared using the Student test. According to these results, the inlet and outlet flow rates were significantly different.

Table 2

Weather data (\pm standard deviation) during the sampling sessions. For each session, the table displays average values for air temperature, hygrometry and wind speed while solar radiation values are summed. The following abbreviations are used: Spri: Spring; Sum: Summer, Aut: Autumn and Win: Winter. Each session is identified by its rank, the season and the year. 1. Sum15 means the first during summer 2015.

Season	Month	Temperature (°C)	Solar radiation (W/m ²)	Hygrometry (%)
1. Sum15 2. Sum15 3. Aut15 5. Wint16 7. Sum16 8. Sum16 9. Aut16	July September November Marsh July September November	$\begin{array}{c} 21.9 \ (\pm 6) \\ 15 \ (\pm 3.9) \\ -2.3 \ (\pm 3.4) \\ 2.9 \ (\pm 3.8) \\ 15.1 \ (\pm 3.1) \\ 20.8 \ (\pm 5.6) \\ -0.5 \ (\pm 3.2) \end{array}$	31,104 18,590 6919 11,770 8229 16,674 6490	$\begin{array}{c} 64.6 (\pm 21.1) \\ 79.9 (\pm 16.1) \\ 88.2 (\pm 9.8) \\ 81.9 (\pm 13.6) \\ 88.8 (\pm 9.3) \\ 76.5 (\pm 17.8) \\ 91.9 (\pm 8.2) \end{array}$

In most cases, the SFTW peak flow attenuation was about 9% (Fig. 2). Globally, the water budget was influenced by evaporation and tidal range whereas infiltration and evapotranspiration were limited respectively due to clay on the SFTW bottom (to ensure imperviousness) and to the low vegetation density. During 1.sum15 and 9.Aut16 sampling sessions, the SFTW water level decreased (visual observation), which impacted the SFTW water balance. The water level in this system can evolve because of the tidal range.

3.3. Physicochemical parameters affected by SFTW

The inlet and outlet physicochemical parameters (pH, temperature, conductivity, redox potential and dissolved oxygen) were monitored during each sampling session. All these parameters characterize the SFTW influent and effluent and can help in characterizing removal processes. Considering all these physicochemical parameters (Table 2S), their variability and average were different between the inlet and the outlet, as exemplified by the parameter of water temperature: on 1.sum 15 the inlet average was at 9.1 $^{\circ}$ C (\pm 0.2 $^{\circ}$ C) whereas the outlet average was at 6 °C (\pm 2 0 °C). The SFTW abiotic and subsequently biotic processes could be strongly influenced by the daily variation in weather. According to the seasons, the SFTW had a strong impact on the inlet dissolved oxygen and redox potential parameters (p-value = 2.2E - 16 for both parameters). Actually, redox potential measurements allow characterizing the water as an oxidizing (high values) or reducing (low value) environment. The value of the redox potential at the inlet is larger than at the outlet whereas its variability is higher at the outlet than at the inlet (the inlet parameters were buffered by the upstream VFCW whereas the outlet parameters were impacted by the SFTW). Actually, there were exceptions on 5.wint16 and 9.aut16 where the inlet and outlet redox potential values were not significantly different (according to their associated standard deviations). At 5.wint16 session, the inlet redox potential was unusually low, certainly due to the clogging of the VFCW second stage (Section 3.1 SFTW local weather) during many days. At the 9.Aut16 session, the inlet and outlet flow rates were highest which suggested a short and unusual residence time. Thus, the SFTW buffer effect on this parameter was limited. Overall, redox potential values were highly impacted by the pond. Thus, the SFTW provides a more reducing water environment at the outlet than at the inlet. This change, from an oxidative to a reducing environment, may impact biochemical processes occurring inside this SFTW, especially for the efficiency of drug removal (Tiwari et al., 2017). The redox potential decrease can be explained by the prevalence of reduction reactions occurring in the SFTW over oxygen transfer between the atmosphere and the SFTW water surface.

Comparing all the sampling sessions, we clearly observe that the seasons have a significant impact on the SFTW physicochemical parameters and these variations may play an important role in the drug removal efficiency by the SFTW throughout the seasons. In most cases, flow attenuation occurs in this SFTW. Does this lead to a decrease in drug concentration in the outflow water thanks to plants and/or mud dispersion or on the contrary, to an increase of drug concentration in the SFTW?

3.4. Drug occurrence

Drug concentrations are presented in the Supplementary data (Fig. 1S and Table 3S for water samples, Table 4S for plant samples and Fig. 2S for sediment samples).

3.4.1. Seasonal drug variations in water samples

During all sessions, between 22 and 33 and 19 to 35 compounds were detected, respectively at the inlet and at the outlet of the system (Fig. 3). Furthermore, we observed the highest number of drugs during the winter and the lowest one during the summer. Human drug consumption and upstream WWTP removal ability during the summer could explain this observation but these were not studied here. In addition, during warm periods, the number of drugs along the SFTW was lower than during cold ones.

Throughout the sampling sessions (Fig. 1S and Table 3S), the three most frequent compounds at the SFTW inflow were alpha ethinylestradiol (1140.62 μ g L⁻¹; \pm 1131.54 μ g L⁻¹; n = 3), tramadol (222.36 μ g L⁻¹; \pm 161.89 μ g L⁻¹; n = 7) and theophylline (31.80 μ g L⁻¹; \pm 38.28 μ g L⁻¹; n = 7) whereas at the outflow, they were alpha ethinylestradiol (901.62 μ g L⁻¹; \pm 1328.53 μ g L⁻¹; n = 4), tramadol (193.72 μ g L⁻¹; \pm 160.74 μ g L⁻¹; n = 5) and losartan (22.87 μ g L⁻¹; \pm 27.12 μ g L⁻¹; n = 7). At both sampling points, indomethacin was present the least frequently (inlet: 1.25 10⁻³ μ g L⁻¹; n = 1; outlet: 1.87 10⁻³ μ g L⁻¹; \pm 27.12 μ g L⁻¹; n = 7). Finally, prednisolone, amoxicillin and topiramate were detected only in the inflow water, which suggests a complete transformation of these molecules. In contrast, sulfadiazine, sertraline, gemfibrozil and haloperidol were only detected in the outflow water. Deconjugation of the drug molecules must have occurred during transport in the SFTW (Verlicchi and Zambello, 2014).

We emphasize that drug analyses on water samples were done for only the dissolved pollutants. Indeed, water samples were filtered to at least $0.22 \,\mu$ m to preserve SPE cartridges. Thus, compounds adsorbed on suspended solids reaching the river were not quantified here but they can play an important role in case of high turbidity or algae development.



Fig. 2. SFTWs water budget: total inlet and outlet volumes (left axis) and evaporation, potential evapotranspiration and rainfall depth (right axis) during the seasonal sampling sessions.

M. Nuel et al. / Science of the Total Environment 615 (2018) 1099-1109



Fig. 3. Number of detected compounds.

3.4.2. Drug distribution in plants and sediment samples

Sediments were sampled for each sampling session whereas plants were sampled when there were enough leaves to compose a complete sample (approximately 150 g; refer to Section 2.3.2 *Plants*) and to ensure the development of the plants until the next sessions. It can be noted that callitriche disappeared after 7.Sum16 session (Fig. 4).

3.4.2.1. Drug and metabolites frequently up taken by plants. Between 5 (sedge on 8.Sum16) and 23 (willow on 2.Sum15) drug compounds were detected in the plant samples (Fig. 4). The three highest average drug concentrations were reported for each plant sample (Table 4S):

• Callitriche: tramadol at 194.66 ng/g, telmisartan at 29.4 ng/g (also detected in rush) and ofloxacin 12.92 ng/g. The pharmaceutical uptake ability of callitriche is poorly studied in the literature. Nevertheless, Wilkinson et al. (2016) detected acetaminophen and diclofenac in callitriche sampling from the Thames River (Great Britain);

- Sedge: ibuprofen at 290.12 ng/g, tramadol at 77.70 ng/g and prednisolone at 60.97 ng/g. There is no published result on pharmaceutical uptake from sedge samples;
- Iris: theophylline at 55.25 ng/g, losartan at 52.85 ng/g (also detected in willow) and tramadol at 31.05 ng/g. Drug transfers from wastewater to the iris plant were already observed by (Mackul'ak et al., 2015a) where they detected cotinine (239 ng/g), methamphetamine (127 ng/g), tramadol (578 ng/g), venlafaxine (112 ng/g) and oxazepam (37 ng/g);
- Rush: alpha ethinylestradiol at 294.75 ng/g (also detected in willow), tramadol at 74 ng/g and ibuprofen acyl-β-D-glucuronide at 29.66 ng/g (also detected in iris and willow). The compound Ibuprofen was also detected at 12.56 ng/g. In addition, it can be nearly completely removed, metabolized and stored equally in the leaves and roots (Y. Zhang et al., 2016; Matamoros et al., 2012a);



Fig. 4. Drug compound number in plants and sediment throughout the sampling campaign. The following abbreviations were used: Sum: Summer, Aut: Autumn and Win: Winter. Each campaign is identified by its rank, the season and the year. 1.Sum15 means the first campaign during summer 2015.

Willow: tramadol at 286.51 ng/g, mefenamic acid at 206.36 ng/g and alpha ethinylestradiol at 157.48 ng/g. Specific attention must be paid to the willow sample because it was the only tree sample whereas others were annual plants. Actually, willow appeared to have an annual and continuous increase in the variety of drugs over time (Fig. 4). It may be the consequence of the high water consumption by willow (Persson, 1995; Martin and Stephens, 2006) which is mainly related to plant size, leaf surface area and tends to increase in the late summer (Pellis et al., 2004; Ceulemans et al., 1996).

Tramadol was detected at fairly high concentrations in plants, sediment and in the SFTW influent (an average maximum concentration of 273.74 µg L⁻¹). Regularly detected in relatively high concentration in both the inflow and outflow, tramadol appears to be poorly eliminated (<22%) by WWTPs (Mackuľak et al., 2015b). However, during a mean residence time of 96 h, its uptake capacity by aquatic plants (*C. caroliniana, L. sessiliflora* and *E. najas*) ranged between 29% and 59% (Mackuľak et al., 2015a). In addition, drug distributions in plants were different in each sample analysed even though they were exposed to the same flow. This specific transfer may be due to the plant and properties of the drug molecules. Indeed, it seems that molecules with intermediate polarity could be easily transported to plant shoots (Tanoue et al., 2012).

Furthermore, human organisms generally eliminate active drug compounds by excretion into urine. Thus many metabolites can originate from a single compound. In this study, one of the major metabolites of clofibrate (clofibric acid), ibuprofen (ibuprofen acyl- β -D-glucuronide), naproxen (*O*-desmethylnaproxen), paracetamol (paracetamol acyl- β -D-glucuronide) and tramadol (*O*-desmethyltramadol) were observed:

- Ibuprofen is oxidized into temporary intermediate compounds (carboxyibuprofen and hydroxyibuprofen) that are then conjugated into an acyl glucuronide: ibuprofen acyl-β-D-glucuronide. Ibuprofen was detected in all plant samples whereas ibuprofen acyl-β-D-glucuronide was detected only in iris (3.15 ng/g), rush (29.66 ng/g ± 1.65 ng/g) and willow (0.86 ng/g);
- Naproxen is metabolized to O-desmethylnaproxen by organisms. Although naproxen was present in callitriche (4.02 ng/g), iris (4.11 ng/g) and willow (3.28 ng/g), its metabolite was not found in plants. However, it was detected both in the influent (7.44 ng L^{-1}) and the effluent (11.83 ng L^{-1});
- Although up to 55% of paracetamol can be metabolized into its acyl glucuronide metabolite (DrugBank, 2017), this metabolite was not detected in the samples.
- Approximately 30% of a tramadol dose is excreted in the urine unchanged, whereas 60% of the dose is excreted as 11 different metabolites (Pubchem, 2017). O-desmethyltramadol is the most common of them and it is still pharmacologically active in animal models. In this study, O-desmethyltramadol was detected in the SFTW influent (average of 1,46 μ g L⁻¹), effluent (average of 1,8 μ g L⁻¹; \pm 0.4 μ g L⁻¹) and sediment (average of 7.57 ng/g). It was not found in any plants (Table 4S).

These results show how crucial it is to search for active drug compounds and their metabolites. Indeed, only a few metabolites were investigated in this study, but their detection in plant and water samples suggests complex conjugation/deconjugation processes, influenced by the season as the exports to plants is higher during the summer. Among the five plant species observed, sedge seems to be less efficient in the uptake of drugs from water than are rush and willow. Considering the annual uptake, willow contains more drugs and at higher concentrations than does rush. This interpretation could be enriched by the knowledge of each biomass species variety in the SFTW to compute the total drug mass uptake.

3.4.2.2. Complex mechanisms involving drugs in sediments. Maximal average concentrations were reached by tramadol (81.73 ng/g; \pm 46.88 ng/g; n = 5), estriol (22 ng/g; n = 1) and *O*-desmethyltramadol (7.57 ng/g; n = 1); minimal concentrations were reached by lamotrigine (42.49 10⁻³ ng/g; n = 1), clindamycin (10.17 10⁻³ ng/g; \pm 12.70 10⁻³ ng/g; n = 3) and ketoprofen (6.93 10⁻³ ng/g; n = 1) (Fig. 2S). Paracetamol and propafenone compounds were systematically detected in soil samples at respectively 0.16 ng/g (\pm 0.3) and 3.14 ng/g (\pm /– 6.19). Finally, atenolol, bisoprolol, paracetamol and propafenone were detected in every sediment sample.

During both years, the maximum number of drugs detected in the sediment was reached at the second summer session whereas the minima were reached during winter (Fig. 4). As a reminder, the highest number of drugs in water samples was during the winter and the lowest was during the summer (Fig. 3). We also emphasize that sediment samples were a mix of material accumulation in large part and fresh mud input from the VFCW and WWTP by-passes to a lesser extent. Thus drug composition reflected degradation processes occurring in mud. We can note that session after session, the sediment drug composition varied strongly (7 compounds on 5.Wint16 to 19 ones on 2.Sum15), which suggests complex and various mechanisms and reactions as biotic (plants, microorganisms, animals, bioturbation as a physical mixing process, etc.) and abiotic (hydrologic effects, flowrate, physicochemistry, weather, different chemical properties among the parent pharmaceuticals, etc.) parameters permanently interact.

Drugs behaviour in sediment depends on many factors, such as the characteristics of the compounds (molecular structure, chemical properties (octanol-water distribution coefficient (Kow) and solid-liquid partition coefficient (Kd)), sludge properties (organic fraction, cation exchange capacity, SS size) and environmental conditions (pH for example) (Verlicchi and Zambello, 2015). In addition, biological degradation is meant to be the key mechanism responsible for the maximum removal of organic micropollutants, as pharmaceutical compounds, in a WWTP (Tiwari et al., 2017). As most of the microbial community can be found in the sediment and rhizosphere of wetlands (Brix, 2003), the variation in drug number throughout the season in sediment samples could be partly explained by the growth cycle of plants.

These concentrations in plants and sediment samples show that (i) the concentration range is fairly large, (ii) drug transfer to plants appears to be specific for each studied plant and (iii) a large part of the detected compounds are present in all plants and soil.

3.5. Drug residue removal efficiencies

3.5.1. Qualitative seasonal variation

As described in Section 2.6.1 *Treatment efficiency*, the drug removal efficiencies were gathered by their efficiency class (Fig. 5). Drug removal efficiencies are detailed in Table 5S.

First, there is a drug variability repartition into efficiency classes, although throughout all the sampling sessions, the null efficiency class was the most populated one. In decreasing order, it is followed by the <0%,]0:30]]30:70],]70:90] and]90:100] classes. As a reminder, the SFTW is located downstream of a two-stage VFCW, thus it must be considered as a tertiary treatment and its influent water quality as treated water.

Second, we observe a correlation between the removal class efficiency and seasons. Indeed, positive removal efficiencies were higher during the summer and their number decreased until the winter period. In contrast, the null efficiency class presence was higher in winter. Throughout the entire campaign, the negative efficiency class continuously increased until 8.Sum16. As previously noted in Section 3.1 *SFTW local weather*, local climate impacted directly and indirectly on the water pollutant degradation process (Hijosa-Valsero et al., 2011a, 2011b;





Matamoros et al., 2012a; Reyes-Contreras et al., 2011; Nuel et al., 2017b). In fact, we see two major weather parameters that are able to influence removal efficiency:

- Solar radiation penetration into SFTW water, which induces direct and indirect photodegradation, especially in ponds during the summer (Rühmland et al., 2015). Direct photodegradation corresponds to the direct lysis of molecules after UV action. Indirect photodegradation generates strong oxidant molecules as, for example, O₂ (Haag and Hoigne, 1986) or H₂O₂ (Draper and Crosby, 1983) which in turn oxidize other molecules such as pharmaceutical compounds. In part Section 3.1 *SFTW local weather*, we already observed that throughout all the monitoring sessions, solar radiation strongly varied (from 6489.8 W/m² (9.Aut16) to 31,103.7 W/m² (1.Sum15)) and should impact the drug degradation processes.
- Temperature influences water microorganism communities (slowing activity during cold periods and favouring activity during warm periods) which are the first responsible for organic pollutant degradation (Hijosa-Valsero et al., 2011b). In part Section 3.3 *Physicochemical parameters affected by SFTW* we observed that the SFTW outlet water temperature varied daily during sessions and that it depended on the season under consideration. In addition, in case of a frozen water surface, solar radiation penetrations are strongly limited, and consequently so is photodegradation. High or low seasonal temperatures strongly influence the development of plants and associated mechanisms.

These observations can explain why better removal efficiencies were observed during warm periods. In contrast, low water temperature and low solar radiation during winter periods could explain why a major part of the RE was negative or null in winter.

Furthermore, the presence of many negative removal classes can be explained by the presence of conjugated compounds in the SFTW influents due to VFCW treatment process (not studied here), thus the drug substances themselves were seen at low levels. At the same time, deconjugation processes occurred, due to photodegradation or microorganisms, and the drug substances were quantified at high levels in the effluent (Verlicchi and Zambello, 2014). Another reason for the increase of negative removal efficiencies during autumn and winter can be a release from the soil compartment. The drug number decreases (Fig. 4) from summer to winter (Fig. 4) and the total mud volume in the SFTW can be estimated at >80 m³ (results not shown); Thus, even if there were drugs at trace concentrations (Fig. 2S), a drug release may have significant impacts on the effluent flow drug concentration. In addition, we previously highlighted that there is a strong ageing effect on this SFTW due to the sedimentation process of suspended solids coming from the VFCW overflows and bypasses (M. Nuel et al., 2017a). The SFTW hydrodynamic behaviour changes over the years and we suppose that it becomes less efficient for drug removal as ageing occurs.

Considering the three highest average concentrations (Fig. 1S), alpha ethinylestradiol, theophylline and tramadol, their removal efficiency varied throughout the sampling sessions (Table 5S). Alpha ethinylestradiol was detected at the 1.Sum15, 7.Sum16 and 9.Aut16 sessions with, respectively, null, -191% and -144% removal efficiencies. Theophylline and tramadol were always detected in the inlet and outlet water. Theophylline removal efficiencies were between 0% and 72% whereas tramadol appeared to be a refractory compound among the SFTW removal processes (between -253% (1.Sum15) and 60% (9.Aut16)).

In seven sessions, bisoprolol, candesartan, carbamazepine, gabapentin, nefopam, paracetamol, sotalol and telmisartan compounds were the most released compounds. Furthermore, a large part of them was present in the 8.Sum16 and 9.Aut16, sessions with the higher negative efficiency class score.

Lastly, two compounds had an elimination efficiency above 90% in the 2.Sum15 session only: estriol (93%) and paracetamol (96%). Estriol was also significantly detected in the inflow and outflow during 3.Aut15 but its RE was null. Paracetamol was detected in every sampling session and was gathered in many efficiency classes: <0 in (5.Wint16, 8.Sum16, 9.Aut16), in]30:70] in (3.Aut15, 7.Sum16), in]70:90] in (1.Sum15) and in 95%]90:100] in (2.Sum15).

3.5.2. Drug RE quantification

Considering the eight sampling sessions, all the efficiency classes on drugs are reported in Fig. 6. They are sorted from the most-frequently to the least-frequently detected compound.

Thirteen compounds were always detected in both the influent and effluent. According to removal class colour codes, their associated RE varied greatly throughout the sampling sessions and may correlate with seasonal weather (Section 3.5.1 Qualitative seasonal variation). As can be observed in Fig. 6, all the drug compounds had one negative or/and null RE rates (expected for eprosartan and metoprolol) at least. On the other hand, even drug residues that sometimes were >70% degraded (amitriptyline, atorvastatin, caffeine, estriol, fenoprofen, ketoprofen, paracetamol, phloroglucinol, and ramipril) also had negative or null removal rates. Through many publications, Verlicchi and Zambello (2014) also reported high removal efficiency variations for one compound considered. In the case of estriol, for example, it was detected two times and its associated removal efficiencies were null (3.Aut15, in autumn) and [30–100%] (2.Sum15, in summer). As a reminder, removal efficiencies were calculated from compound concentrations and the daily volumes of inflow and outflow. Thus, removal efficiency value variations need to be correlated with the inflow volume reduction (Fig. 2), especially during summer periods (Table 2). Additionally, physicochemical processes and microbial activity variations were correlated to seasonal weather fluctuations and may affect drug removal efficiencies.

In this part we emphasized that pharmaceutical removal efficiencies were variable according to the drug compound detection frequency, RE rate variations throughout the season observed and a continuous increase of drug release from the SFTW. In addition, the question of the behaviour of pharmaceutical compound in the SFTW as a tertiary treatment is a complex problem with many variables where abiotic parameters, a seasonal effect or physicochemical parameters play an important role in global RE.

4. Conclusions

This study shows that the behaviour of human drug residues in the SFTW is influenced by many factors. First, compounds were not always detected in water in each sample session. Obviously, it depended on their consumption by homes connected to the sewage collection network and on the removal capacity of the upstream WWTP. Second, the properties of the studied drugs rule their behaviour within the SFTW. Biodegradation, molecular photodegradability, sediment adsorption, plant uptake ability, and transformation to many different metabolites by microorganisms have to be considered to interpret the drug RE rates. Additionally, the seasons play an important role in the removal



Fig. 6. Removal efficiency classes reported for each drug compound detected during the eight sampling session.

capacity of the wetland, especially solar radiation and air temperature which significantly influence the physicochemical parameters and biological processes. Considering all these parameters, it is difficult to define a typical behaviour for each drug in an SFTW. Overall, the inlet SFTW drug concentrations ranged between 1 ng L^{-1} and 1 mg L^{-1} and one active compound can be metabolized into many others that are usually not monitored.

However, we highlighted that drug removal efficiency within the SFTW followed a seasonal trend, with the best results occurring in the summer. There is also a seasonal effect on sediment uptake ability since a somewhat dynamic transfer was observed with a maximum drug accumulation in summer and a release during the winter period. This seems to be linked to a physicochemical parameter variation due to a seasonal effect. We also observed a specific drug transfer from water and soil to leaves according to plant species, even if plants are only present during a few months of the year around the SFTW. Furthermore, in the SFTW each drug was degraded and global RE values were better in the summer than in the winter. As the SFTW can be considered as a tertiary treatment process, it could be interesting to compare the relative efficiencies of the SFTW vs. the VFCW.

Finally, we observed a continuous degradation of removal efficiency. It may mean that the ageing of the SFTW goes along with a decrease in drug removal ability, in addition to the seasonal effect. It could also be used as an indicator for sludge extraction requirements. This sludge, especially if used agriculturally, should be assessed as potentially containing various drug compounds.

Acknowledgements

This study was funded by the Agence de l'Eau Rhin-Meuse, Région Alsace and Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement (ENGEES). The authors wish to thank the Lutter local authorities for allowing us to perform experiments on their WWTP.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi. org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.061.

References

- Boutin, Catherine, Iwema, Arthur, Lagarrigue, Céline, 2010. Point Sur Les Zones de Dissipation Végétalisées: Vers Une Protection Supplémentaire Du Milieu Récepteur de Surface? http://epnac.irstea.fr/wp-content/uploads/2012/08/Expertise_cemagref_RMC_ ZRV_juin_2010.pdf
- Brix, Hans, 2003. Plants used in constructed wetlands and their functions. Proceedings of the 1st International Seminar on the Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands, Lisboa, Portugal. 810, p. 81109 (https:// www.researchgate.net/profile/Hans_Brix/publication/230563384_Plants_used_in_ constructed_wetlands_and_their_functions/links/00b4952c01bcfede04000000.pdf).
- Carvalho, Pedro N., Clara, M., Basto, P., Marisa, C., Almeida, R., Brix, Hans, 2014. A review of plant–pharmaceutical interactions: from uptake and effects in crop plants to phytoremediation in constructed wetlands. Environ. Sci. Pollut. Res. 21 (20), 11729–11763.
- Ceulemans, R., McDonald, A.J.S., Pereira, J.S., 1996. A comparison among eucalypt, poplar and willow characteristics with particular reference to a coppice, growth-modelling approach. Biomass Bioenergy, Model. Short Rotation For. Growth 11 (2):215–231. https://doi.org/10.1016/0961-9534(96)00035-9.
- Dordio, A.V., Maria, Belo, Martins Teixeira, D., Palace Carvalho, A.J., Dias, C.M.B., Picó, Yolanda, Pinto, Ana Paula, 2011. Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by *Typha* spp., a plant with potential use in phytotreatment. Bioresour. Technol. 102 (17), 7827–7834.
- Draper, William M., Crosby, Donald G., 1983. The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 12 (1), 121–126.
- Acetaminophen. In: DrugBank (Ed.), DrugBank (https://www.drugbank.ca/drugs/ DB00316).
- Ellis, John Bryan, 2006. Pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in urban receiving waters. Environ. Pollut. 144 (1), 184–189.
- Fonder, Nat, Headley, Tom, 2013. The taxonomy of treatment wetlands: a proposed classification and nomenclature system. Ecol. Eng. 51 (February):203–211. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.011.
- Gros, Meritxell, Petrović, Mira, Barceló, Damiá, 2006. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in

surface and wastewaters. Talanta 70 (4):678-690. https://doi.org/10.1016/ j.talanta.2006.05.024.

- Haag, Werner R., Hoigne, Juerg, 1986. Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. Environ. Sci. Technol. 20 (4), 341–348.
- Hijosa-Valsero, Maria, Matamoros, Victor, Pedescoll, Anna, Martin-Villacorta, Javier, Becares, Eloy, Garcia, Joan, Bayona, Josep M., 2011a. Evaluation of primary treatment and loading regimes in the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters by subsurface-flow constructed wetlands. Int. J. Environ. Anal. Chem. 91 (7–8), 632–653.
- Hijosa-Valsero, M., Matamoros, V., Sidrach-Cardona, R., Pedescoll, A., Martín-Villacorta, J., García, J., Bayona, J.M., Bécares, E., 2011b. Influence of design, physico-chemical and environmental parameters on pharmaceuticals and fragrances removal by constructed wetlands. Water Sci. Technol. 63 (11):2527. https://doi.org/10.2166/wst.2011.500. Kadlec, R.H., Knight, R.L., 1996. Treatment Wetlands. CRC, Baca Raton, FL.
- Kolpin, Dana W., Furlong, Edward T., Meyer, Michael T., Michael Thurman, E., Zaugg, Steven D., Barber, Larry B., Buxton, Herbert T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999 to 2000 a national reconnaissance. Environ. Sci. Technol. 36 (6):1202–1211. https://doi.org/10.1021/ es011055j.
- Lameteo.org, 2017. Normales Climatiques 1981–2010: Mulhouse' (Accessed June 15. http://www.lameteo.org/index.php/climatologie/1637-normales-climatiques-1981-2010-mulhouse).
- Laurent, J., Bois, P., Nuel, M., Wanko, A., 2015. Systemic models of full-scale surface flow treatment wetlands: determination by application of fluorescent tracers. Chem. Eng. J. 264 (March):389–398. https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.073.
- Mackulak, Tomáš, Mosný, Michal, Škubák, Jaroslav, Grabic, Roman, Birošová, Lucia, 2015. Fate of psychoactive compounds in wastewater treatment plant and the possibility of their degradation using aquatic plants. Environ. Toxicol. Pharmacol. 39 (2):969–973. https://doi.org/10.1016/j.etap.2015.02.018.
- Mackul'ak, T., Grabic, R., Birosova, L., 2015. Aquatic plants as a possible way for physchoactive pharmaceuticals and drugs removal from wastewater. Proceedings of the 14th International Conference on Environmental Science and Technology (September. http://cest2015.gnest.org/papers/cest2015_00385_poster_paper.pdf).
- Malamaire, G., 2009. GUIDE: Les Zones de Rejets Intermédiaires Des Procédés Naturels Pour Réduire L'impact Du Rejet Des Stations D'épuration Sur Les Milieux Aqautiques. http://www.arpe-paca.org/files/20090831_zrimaquetteZRI.pdf.
- Martin, Peter J., Stephens, William, 2006. Willow growth in response to nutrients and moisture on a clay landfill cap soil. II: water use. Bioresour. Technol. 97 (3): 449–458. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.03.004.
- Matamoros, Víctor, Nguyen, Loc Xuan, Arias, Carlos A., Salvadó, Victòria, Brix, Hans, 2012a. Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: a microcosm experiment. Chemosphere 88 (10):1257–1264. https://doi.org/10.1016/ j.chemosphere.2012.04.004.
- Matamoros, Víctor, Sala, Lluís, Salvadó, Victòria, 2012b. Evaluation of a biologically-based filtration water reclamation plant for removing emerging contaminants: a pilot plant study. Bioresour. Technol. 104, 243–249.
- McClellan, Kristin, Halden, Rolf U., 2010. Pharmaceuticals and personal care products in archived US biosolids from the 2001 EPA National Sewage Sludge Survey. Water Res. 44 (2), 658–668.
- Molle, P., Liénard, A., Boutin, C., Merlin, G., Iwema, A., 2005. How to treat raw sewage with constructed wetlands: an overview of the French systems. Water Sci. Technol. 51 (9), 11–21.
- Monteiro, Sara C., Boxall, Alistair B.A., 2010. Occurrence and fate of human pharmaceuticals in the environment. Rev. Environ. Contam. Toxicol.:53–154 https://doi.org/ 10.1007/978-1-4419-1157-5_2.
- Monteith, John Lennox, Unsworth, M.H., 1990. Principles of Environmental Physics. Butterworth-Heinemann.
- Nilsen, Elena B., 2007. Pharmaceuticals and personal care products detected in sediments of the Lower Columbia River Basin. 6th International Conference on Pharmaceuticals and Enocrine Disrupting Chemicals in Water (https://ngwa.confex.com/ngwa/ pharm6/techprogram/P4483.HTM).
- Nuel, M., Laurent, J., Bois, P., Mose, R., Heintz, D., Wanko, A., 2015. 'Seasonal and Aging Effects on Hydraulic Behaviour of Two Surface Flow Treatment Wetlands Fluorescent Tracers Application in Field Conditions'. presented at the WETPOL 2015 6th International Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control, Cransfield, September.
- Nuel, M., Laurent, J., Bois, P., Heintz, D., Mose, R., Wanko, A., 2017a. Seasonal and ageing effects on SFTW hydrodynamics study by full-scale tracer experiments and dynamic time warping algorithms. Chem. Eng. J.
- Nuel, M., Laurent, J., Bois, P., Heintz, D., Wanko, A., 2017b. Seasonality vs. typology in SFTW: battle of the influences on global performances. J. Environ. Chem. Eng. (Manuscript submitted for publication).
- Nuel, M., Laurent, J., Bois, P., Heintz, D., Wanko, A., 2017c. Occurrence and distribution of 83 pharmaceuticals in water, sediments, invertebrate and plants in a constructed Wetland ecosystem. Sci. Total Environ. (Manuscript submitted for publication).
- Pellis, A., Laureysens, I., Ceulemans, R., 2004. Growth and production of a short rotation coppice culture of poplar I. Clonal differences in leaf characteristics in relation to biomass production. Biomass Bioenergy 27 (1):9–19. https://doi.org/10.1016/ j.biombioe.2003.11.001.
- Persson, Gunn, 1995. Willow stand evapotranspiration simulated for Swedish soils. Agric. Water Manag. 28 (4):271–293. https://doi.org/10.1016/0378-3774(95)01182-X.
- Petrović, Mira, Hernando, Maria Dolores, Silvia Díaz-Cruz, M., Barceló, Damià, 2005. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. J. Chromatogr. A 1067 (1), 1–14.
 Pubchem, 2017. Tramadol C16H25NO2 PubChem (Accessed June 6. https://
- Pubchem, 2017. Tramadol|C16H25NO2 PubChem (Accessed June 6. https:// pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Tramadol).

- R Development Core Team, 2008. R: a language and environment for statistical computing. Vienna, Austria: R Foundation for Statistical Computing. http://www.Rproject.org.
- Reyes-Contreras, C., Matamoros, V., Ruiz, I., Soto, M., Bayona, J.M., 2011. Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater. Chemosphere 84 (9), 1200–1207.
- Rohwer, 1931. Evaporation From Free Water Surfaces. Technical Bulletin. United States Department of Agriculture, Washington, D. C., p. 271 (https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=Evaporation%20Free%20Water%20Surface&author=C.%20Rohwer&journal=USDA%20Tech.%20Null.&volume=217&pages=1-96&publication_year=1931).
- Rühmland, S., Wick, A., Ternes, T.A., Barjenbruch, M., 2015. Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. Ecol. Eng. 80 (July):125–139. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2015.01.036 (Special Issue: 5th international Symposium on Wetland Pollutant Dynamics and Control).
- Shenker, Moshe, Harush, Daniella, Ben-Ari, Julius, Chefetz, Benny, 2011. Uptake of carbamazepine by cucumber plants–a case study related to irrigation with reclaimed wastewater. Chemosphere 82 (6), 905–910.
- Tanoue, Rumi, Sato, Yuri, Motoyama, Miki, Nakagawa, Shuhei, Shinohara, Ryota, Nomiyama, Kei, 2012. Plant uptake of pharmaceutical chemicals detected in recycled organic manure and reclaimed wastewater. J. Agric. Food Chem. 60 (41): 10203–10211. https://doi.org/10.1021/jF303142t.
- Ternes, Thomas A., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1. Water Res. 32 (11):3245–3260. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- Tiwari, Bhagyashree, Sellamuthu, Balasubramanian, Ouarda, Yassine, Drogui, Patrick, Tyagi, Rajeshwar D., Buelna, Gerardo, 2017. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. Bioresour. Technol. 224 (January):1–12. https://doi.org/10.1016/ j.biortech.2016.11.042.
- Toet, Sylvia, Van Logtestijn, Richard S.P., Kampf, Ruud, Schreijer, Michiel, Verhoeven, Jos T.A., 2005. The effect of hydraulic retention time on the removal of pollutants from sewage treatment plant effluent in a surface-flow wetland system. Wetlands 25 (2):375–391. https://doi.org/10.1672/13.

- Vanek, Tomas, Podlipna, Radka, Fialova, Zuzana, Petrova, Sarka, Soudek, Petr, 2010. Uptake of xenobiotics from polluted waters by plants. Xenobiotics in the Urban Water Cycle. Springer, pp. 431–444 (http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-90-481-3509-7 23).
- Vazquez-Roig, Pablo, Segarra, Ramón, Blasco, Cristina, Andreu, Vicente, Picó, Yolanda, 2010. Determination of pharmaceuticals in soils and sediments by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A 1217 (16), 2471–2483.
- Verlicchi, Paola, Zambello, Elena, 2014. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. Sci. Total Environ. 470–471 (February):1281–1306. https://doi.org/10.1016/ j.scitotenv.2013.10.085.
- Verlicchi, P., Zambello, E., 2015. Pharmaceuticals and personal care products in untreated and treated sewage sludge: occurrence and environmental risk in the case of application on soil – a critical review. Sci. Total Environ. 538 (December):750–767. https:// doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.08.108.
- Wilkinson, John L., Swinden, Julia, Hooda, Peter S., Barker, James, Barton, Stephen, 2016. Accumulation of Pharmaceuticals, Perfluorinated Compounds, Plasticisers and Illicit Drug Metabolite in Aquatic Sediment and Plants. Kingston University London.
- Drug Metabolite in Aquatic Sediment and Plants. Kingston University London. Writer, Jeffrey H., Antweiler, Ronald C., Ferrer, Imma, Ryan, Joseph N., Michael Thurman, E., 2013. In-stream attenuation of neuro-active pharmaceuticals and their metabolites. Environ. Sci. Technol. 47 (17), 9781–9790.
- Zhang, Dong Qing, Tan, Soon Keat, Gersberg, Richard M., Sadreddini, Sara, Zhu, Junfei, Tuan, Nguyen Anh, 2011. Removal of pharmaceutical compounds in tropical constructed wetlands. Ecol. Eng. 37 (3):460–464. https://doi.org/10.1016/ j.ecoleng.2010.11.002.
- Zhang, Yang, Lv, Tao, Carvalho, Pedro N., Arias, Carlos A., Chen, Zhanghe, Brix, Hans, 2016. Removal of the pharmaceuticals ibuprofen and iohexol by four wetland plant species in hydroponic culture: plant uptake and microbial degradation. Environ. Sci. Pollut. Res. 23 (3):2890–2898. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5552-x.
- Zorita, Saioa, Martensson, Lennart, Mathiasson, Lennart, 2009. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. Sci. Total Environ. 407 (8), 2760–2770.

CHAPITRE 5. ÉPURATION DES RÉSIDUS PHARMACEUTIQUES PAR LES ZRV

5.1.2 Résumé de la publication

Les résultats présentés dans cette publication mettent en évidence la présence de résidus médicamenteux dans toutes les matrices échantillonnées à des concentrations de l'ordre du pg/g pour les matrices solides et du μ g/L pour les matrices liquides. De plus, le transfert des médicaments de la phase aqueuse aux phases solides a été spécifique à l'échantillon observé ainsi qu'à la molécule considérées.

L'impact des saisons sur les capacités d'épuration de la ZRV a aussi était mis en évidence. En effet, les conditions météorologiques ont influencé significativement la qualité physicochimique de l'eau qui, à son tour, a influencé les performances d'épuration. Ainsi, nous avons observé que la période estivale était favorable à des rendements d'épuration plus importants qu'en hiver, ainsi qu'à une meilleure adsorption des micro-polluants médicamenteux par les boues. Aussi, les plantes n'étant présentes et ne se développant qu'en été sur le site, cette période permet un transfert maximum de ces micropolluants vers les matrices solides.

Cependant, en suivant plus attentivement le devenir de cinq médicaments et de leur métabolite principal, nous avons observé que la question de l'abattement total des résidus médicamenteux devait considérer la molécule pharmaceutique active ainsi que son (ou ses) métabolite(s). Néanmoins, une molécule a généralement plusieurs métabolites, ce qui peut rapidement compliquer le suivi des performances totales aux regard de plusieurs molécules et sur le long terme.

Enfin, en plus de l'impact des saisons sur les capacités de traitement mesurées, un effet de vieillissement est apparu sur cette ZRV. En effet, on a observé une dégradation continue des performances d'épuration sur ce site qui, corrélée avec les résultats du chapitre 1 page 69 pourrait-être la conséquence du comblement progressif de la ZRV par de la boue. Dans ce cas, un curage pourrait-être nécessaire tout en portant une attention toute particulière au devenir des boues si elles sont valorisées par l'épandage agricole.

5.2 Devenir des résidus médicamenteux dans la ZRV de Falkwiller

Lors de la campagne de prélèvement réalisée le 11.Wint17 sur le site Falkwiller, le préleveur en sortie de ZRV n'a pas fonctionné normalement suite à une erreur de programmation et aucun échantillon n'a pu être collecté. Néanmoins, les concentrations des médicaments dans les plantes et la boue ont été calculées et seront détaillées.

5.2.1 Variation du nombre de médicaments dans les eaux en entrée et sortie de ZRV

En entrée et en sortie de ZRV, le nombre de résidus médicamenteux était respectivement compris entre 15 et 30 et entre 14 et 28 (figure 5.1 page 263). On peut observer que la ZRV a permis une réduction du nombre de composés médicamenteux tout au long du suivi des performances d'épuration, excepté le 1.Sum15 et le 6.Spri16 durant lesquelles il y a eu autant de molécules détectées en entrée qu'en sortie. La campagne faite le 5.Wint16 contraste avec les autres au regard du nombre peu élevé de molécules détectées. Pour rappel, lors de cette campagne les TCH et les TD étaient très importants (respectivement et approximativement de 500 %), et ces derniers ont mécaniquement baissé les concentrations sous les LQ. Parmi ces médicaments détectés, 11 peuvent être considérés comme récurrents car ils ont été retrouvés dans les eaux en entrée de ZRV lors de toutes les campagnes de prélèvement (tableau 5.1 page 263). 18 en revanche ont été détectés moins de trois fois dans ces mêmes eaux.

Les substances ici rapportées sont directement en lien avec les performances du FPRvv situé en amont. En effet, les eaux ont déjà transité (hormis cas particuliers des temps de pluie où les FPRvv peuvent avoir été en partie by-passés) à travers les massifs filtrants et une majorité de cette micro-pollution a été dégradée et/ou stockée (partie 4.3 page 230).

Les concentrations moyennes en entrée et en sortie de la ZRV ont été rapportées dans la figure 5.2 page 264. Plusieurs observations peuvent y être faites :

- les concentrations moyennes en entrée de ZRV ont été comprises entre 89,55 µg/L (alpha éthiny-lestradiol) et 0,5 ng/L (clindamycine, +/-0,14 ng/L) alors qu'en sortie elles l'ont été entre 48,14 µg/L (tramadol, +/- 73,54 ng/L) et 0,5 ng/L (clindamycine, +/- 0,21 ng/L);
- sur les 43 molécules détectées, 27 avaient des concentrations inférieures au μ g/L alors qu'en sortie il y en avaient 24;

262



Figure 5.1 – Nombre de résidus médicamenteux détectés dans les eaux en entrée et en sortie de la ZRV de Falkwiller sur l'ensemble des campagnes de prélèvement.

Fréquence de détection	Nom de la molécule
8	Le bisoprolol, la caféine, la carbamazépine, le gabapentin, le kétoprofen, la
	lamotrigine, le naproxen, l'ofloxacin, le paracétamol, le sotalol et la théo-
	phylline.
7	Le métropolol.
6	Le levétiracetam, le phloroglucinol et le sulfaméthoxazole.
5	L'antorvastatine, le candésartant, l'érythromycin et le fénoprofen.
4	L'ampicillin, le losartan, l'oméprazole, le propafénone et le télmisartan.
3	La clindamycine, l'ésoméprazole et l'ibuprofène.
2	L'indométhacin, l'O-Desmethyltramado, le pantoprozole et le triméthoprime
1	L'acide méfénamique, l'alpha éthinylestradiol, l'amitriptyline, le diclofénac,
	le dompéridone, l'éstriol, l'O-Desmethylnaproxen, le prédnisolone, la quétia-
	pine, le ramipril et la sulfadiazine.

Tableau 5.1 – Molécules regroupées par fréquence de détection dans les eaux en entrée de la ZRV de Falkwiller.

- quatre molécules détectées en entrée ne l'ont pas été en sortie à savoir : le pantoprozole (2,68 ng/L, +/- 2,08), le dompéridone (17,73 ng/L), la sulfadiazine (40,51 ng/L) et le prédnisolone (232,99 ng/L);
- inversement quatre moélcules ont été détectées en sortie de ZRV et pas en entrée à savoir : l'halopéridol (8.36 ng/L), la cefpodoxime (21.84 ng/L), le topiramate (80.28 ng/L) et le nefopam (352.92 ng/L).

Suite à ces observations, nous pouvons en déduire que la réduction des concentrations dans la ZRV de Falkwiller ne semble pas être systématiquement de rigueur. Nous avons aussi pu observer un effet trés limité pour certaines molécules, voire même un effet négatif pour d'autres pour lesquelles les concentrations étaient plus importantes en sortie qu'en entrée.

Rappelons également que premièrement, dans la partie II (chapitre 2 page 35), nous avons vu que la toxicité des résidus médicamenteux sur les organismes vivants était fonction des concentrations retrouvées dans le milieu et, deuxièmement, que la ZRV de Falkwiller avait une forte capacité à infiltrer les eaux de surface, réduisant ainsi le flux d'eau rejeté à la rivière (partie 3.2 page 198). Les rendements exprimés à partir des flux ne permettent alors pas d'appréhender le volet réduction de la toxicité exprimé par les concentrations seules. Dans la partie 5.2.3 page 268, les performances d'épuration de la ZRV seront abordées par une double approche, à savoir celle exprimée en considérant les flux et celle exprimée par les concentrations uniquement.

5.2.2 Distribution des médicaments dans les plantes et la boue

Le nombre de médicaments détectés par échantillon de plante ou de boue lors de chaque campagne est rapporté dans la figure 5.3 page 265.



Figure 5.2 – Concentrations moyennes (en μ g/L) en résidus médicamenteux dans les eaux en entrée et en sortie de la ZRV de Falkwiller

On peut observer que l'iris n'a plus été analysé à partir de la troisième campagne de mesure. En effet, cette plante ne formait plus de nouvelles feuilles après les prélèvements, si bien qu'elle ne fut plus assez développée pour permettre de prélever 150 gr de matière. Après l'hiver qui fit suite, elle n'est pas réapparue.

Les plantes : Entre 1 (jonc, le 8.Sum16) et 16 (saule, le 8.Sum16) composés médicamenteux ont été détectés dans les plantes (figure 5.3 page 265). Au regard d'une campagne, les plantes ne présentent pas le même nombre de médicament et en considérant les différents prélèvements, on remarque que le nombre de médicaments variait pour une même plante. Le transfert des médicaments de la phase aqueuse aux plantes semble être dynamique et spécifique à l'espèce observée. Les trois concentrations moyennes les plus importantes par plante ont été :

- Balsamine de l'Himalaya : le tramadol à 459,12 ng/g (+/- 420, n=2), le triméthropime 215,5 ng/g et l'ibuproféne 18,14 ng/g (+/- 2,25, n=2). Notons que le tramadol à été détecté dans les autres plantes sauf l'iris, que le triméthropime n'a pas été trouvé dans les autres échantillons et que l'ibuprofène était quant à lui dans les cinq plantes alors que son métabolite ne fut quantifié que dans le jonc et le saule,
- Iris : sur les six médicaments quantifiées tout au long du suivi, l'ibuproféne à 2.25 ng/g, la théophylline à 1.21 ng/g et l'ofloxacin à 0.65 ng/g (+/- 0.38, n=2) ont été les trois substances majoritaires en moyenne. Le peu de prélèvements réalisés peut expliquer pourquoi ces substances n'ont été que peu fréquemment quantifiées.



Figure 5.3 – Nombre de médicaments détectés dans les plantes et la boue sur l'ensemble des campagnes de prélèvement sur la ZRV de Falkwiller

- Jonc : l'alpha éthinylestradiol à 4,17 μ g/g, le tramadol 2,55 μ g/g, l'ibuprofène acyl- β -D-glucuronique 18.2 ng/g ont été les trois médicaments les plus concentrés détecté dans le jonc. Notons que la jussie avait aussi de l'alpha éthinylestradiol et que l'ibuprofène acyl- β -D-glucuronique a aussi été détecté dans le saule,
- Jussie : Les trois médicaments majoritaires étaient l'alpha éthinylestradiol à 266.05 ng/g, le tramadol à 19.08 ng/g (+/- 1,6, n=2) et l'éstriol à 13.24 ng/g (+/- 5, n=2). Ce dernier a aussi été détecté dans le saule lors d'un prélèvement.
- Saule : l'ibuprofène acyl-β-D-glucuronique à 28.92 ng/g (+/- 32,5, n=3), le tramadol à 27.51 ng/g (+/- 2,98, n=2) et l'estriol à 22.53 ng/g ont été les trois résidus médicamenteux aux concentrations moyennes les plus importantes. A noter une augmentation annuelle et continue du nombre de médicaments quantifiés dans le saule. Cette plante était le seul ligneux et ce dernier à la particularité d'être en continuel développement. Ceci entraine une augmentation continue de la consommation d'eau par la plante pour subvenir à sa croissance [250,288]. Cette augmentation de la consommation d'eau provenant de la ZRV peut expliquer l'augmentation du nombre de médicaments détectés dans ses feuilles. A noter toutefois que les échantillons collectés le 3.Aut15 l'ont été alors que le processus d'hibernation de la plante était déjà bien avancé : c'est la sénescence des feuilles (figure 5.4 page 266). Les processus chimiques et biologiques qui s'y déroulent peuvent expliquer la faible variété de composés détectés.

Que ce soit en comparant la composition des plantes lors d'une campagne de prélèvement ou celle de l'ensemble des plantes lors de toutes les campagnes de prélèvement, on remarque que les mêmes molécules reviennent souvent parmi les majoritaires (comme l'alpha éthinylestradiol ou le tramadol). On remarque aussi que la variété de médicaments inter espèces met en avant la présence d'un phénomène de rétention différenciée alors que le flux en micro-polluants alimentant ces plantes était le même pour toutes. Enfin, la présence de métabolites dans certaines plantes peut signifier que ces dernières sont capables d'absorber cette molécule au même titre que les autres, ou encore que ces plantes absorbent la molécule active puis la métabolisent pour la stocker (comme par exemple pour l'ibuprofène dans les lentilles d'eau (Lemna gibba L.) [293]).

Visuellement, on pouvait observer sur le site de Falkwiller que ces plantes ont une partie de leurs racines dans les eaux et une majorité d'entres elles dans la boue de la ZRV, alors composée, de boue et du sol initialement en place. Une partie des médicaments présents dans les plantes peut provenir des racines en contact direct avec les eaux mais aussi de celles qui se développent dans la boue. L'étude de cette dernière peut permettre de mieux comprendre l'origine de ces molécules dans les plantes.

La boue : Dans la boue il y a eu ente 9 (3.Aut15) et 26 (11.Wint17) médicaments quantifiés. De plus, en 2015 et 2016 les maximums de détection du nombre de médicaments ont eu lieu en été respectivement le 2.Sum15 et le 8.Sum16(figure 5.3 page 265). La boue semble présenter une forte dynamique d'adsorption et de relargage des composés médicamenteux au grès des saisons, avec un maximum en été et un minimum en hiver comme observé à Lutter. Les molécules présentant les plus fortes concentrations moyennes ont été (figure 5.6 page 268) :

- le tramadol à 54,082 (+/- 64,24; n=7);



Figure 5.4 – Photographie du plant de saule prélevé le 3.Aut15 à Falkwiller - M.NUEL (02/11/2105)

- l'alpha éthinylestradiol à 34.22 ng/g (+/-11.45; n=2);
- le sotalol à 5,45 ng/g (+/-9,86; n=9).

Comme dans les échantillons de plantes, l'alpha éthiny lestradiol et le tramadol ont fait partie des molécules les plus présentes dans la boue. Par ailleurs, on peut observer qu'elles ont été détectées dans la boue durant pres que toutes les campagnes de prélèvement et avec de fortes variations. Pour rappel, l'alpha éthiny lestradiol et le tramadol étaient aussi fortement présents dans les eaux d'entrée et de sortie de la ZRV (respectivement et en moyenne : 89,55 μ g/L et 46,15 μ g/L en entrée ; 34,03 μ g/L et 48,14 μ g/L en sortie).

Comme vu dans la partie abordant les médicaments dans la boue de la ZRV de Lutter (partie 5.1 page 250), la boue est le siège de nombreux et complexes processus de dégradation et de transferts tant biotiques (plantes, microorganismes, animaux, etc) qu'abiotiques (physicochimiques, conditions météorologiques, variations des débits,etc) qui interagissent en permanence. Cependant, il été démontré que le devenir des substances en général avec la boue pouvait être abordé dans un premier temps en connaissant les propriétés de la molécule observée notamment son coefficient de partage octanoleau (Kow). En effet, si Kow est important, alors la molécule aura tendance à s'adsorber plutôt qu'à se dissoudre [317]. Aussi, la boue abrite une quantité ainsi et une variété de microorganismes très importante [45], qui sont en grande partie responsables de la dégradation des polluants [374]. La variation qualitative et quantitative des médicaments dans la boue peut être expliquée par les variations saisonnières qui influencent significativement la ZRV et par conséquent le voile de boue, où la majorité des microorganismes se développent.

A travers l'étude des concentrations des médicaments dans les différents échantillons de plantes et de boues, nous avons observé que ces matrices présentaient des capacités de rétentions différenciées de ces molécules, et leur variabilité dans le temps était importante. Aussi, certains de ses résidus ont été relativement et fortement présents. La question de la caractérisation de leur devenir dans ces différentes matrices se pose.

Rétention différenciée dans les plantes et la boue : Grâce aux moyennes des concentrations des médicaments dans les différentes plantes ainsi que dans la boue, il nous a été possible de rassembler ces résidus dans différents groupes et de les caractériser grâce à leur devenir dans ces échantillons. Cependant l'alpha éthinylestradiol, le tramadol et le triméthropime ont été retirés de la liste car leur concentrations moyennes étaient trop importantes et pondéraient significativement le traitement statistique. Ces molécules étaient fortement présentes dans : le jonc (alpha éthinylestradiol), le jonc et la balsamine de l'Himalaya (tramadol) et la balsamine de l'Himalaya (trimééthropime). Après suppression de ces valeurs, la concentration maximale était de 28,92 ng/g pour l'ibuprofène acyl- β -D-glucuronique dans le saule, ce qui est plus représentatif du panel des valeurs observées.



Figure 5.5 – Concentrations moyennes (en ng/g) en résidus médicamenteux dans les 5 plantes de la ZRV de Falkwiller, avec : a : Balsamine de l'Hymalaya, b : Iris, c : Jonc, d : Jussie et e : Saule.

Tout d'abord l'étude des variables, représentée dans la figure 5.7 a. page 269 met en évidence que :

- le jonc et la boue n'ont été corrélées à aucune autre variable;
- $-\,$ la variable boue a été faiblement corrélée ;
- le saule et la jussie ont été positivement corrélés ainsi que l'iris et la balsamine de l'Hymalaya;
- il n'y a pas eu de corrélation entre jussie/saule et balsamine de l'Hymalaya/Iris.

A noter toutefois que l'iris n'a été présent que durant quelques campagnes de prélèvements et que son positionnement dans cette ACP est à relativiser.

Cette analyse, couplée à celle de la représentation des individus (les médicaments) a permis de regrouper ces derniers en cinq groupes (figure 5.7 b. page 269).

Ces cinq groupes sont détaillés dans le tableau 5.2 page 267 et caractérisés par le tableau 5.3 page 269, comme suit :

Dans le groupe 1, 37 résidus de médicaments ont été rassemblés, ce qui représente plus de 80 % des molécules. Ces molécules ont été considérées comme faiblement présentes (moins de 1,15 ng/g en moyenne) dans les échantillons de jonc, saule, iris, sols et jussie;

Groupe	Nom de la molécule
1	L'acide méfénamique, l'amitriptyline, l'atenolol, le bisoprolol, la caféine, le candésar-
	tan, la carbamazépine, le carvediol, le citalopram, le clofibrate, la desloratadine, le
	dompéridone, le doxépin, l'érythromycin, l'ésoméprazole, le fénoprofen, la fluoxétine,
	le gemfibrozil, l'halopéridol, le kétoprofen, La lamotrigine, Le lévétiracetam, Le losar-
	tan, le métoprolol, le néfopam, l'O-Desmethylnaproxen, le paracétamol, la paraxétine,
	le pentoxifylline, le prédnisolone, le propafénone, la quétiapine, le ramipril, le roxithro-
	mycin, la sertaline, le sulfadiazine et le telmisartan.
2	L'O-Desmethyltramadol, l'ofloxacin, le sotalol et la théophylline.
3	L'éstriol, le gabapentin et le phloroglucinol.
4	L'ibuprofène acyl- β -D-glucuronique .
5	L'ibuproféne.

Tableau 5.2 – Composition des groupes de médicaments rassemblés grâce à leur concentration moyenne dans les échantillons solides de la ZRV de Falkwiller : Balsamine de l'Hymalaya, Iris, Jonc, Jussie, Saule et boue.



Figure 5.6 – Concentrations moyennes (en ng/g) en résidus médicamenteux dans l'échantillon de boue de la ZRV de Falkwiller.

- L'O-Desmethyltramadol, l'ofloxacin, le sotalol et la théophylline ont été regroupés dans le groupe
 2 qui est défini par des concentrations moyennes importantes dans la boue et relativement moindres dans l'iris;
- L'éstriol, le gabapentin et le phloroglucinole ont été rassemblés dans le groupe 3 et caractérisés par leur forte concentration dans la jussie et dans une moindre mesure dans le saule;
- le groupe 4 est composé de l'ibuprofène acyl-β-D-glucuronique qui était relativement et fortement concentré dans le jonc puis dans le saule;
- l'ibuprofène composait le dernier groupe et se caractérisait par son importante concentration dans l'iris et la balsamine et, dans de plus faibles proportions, le jonc.

Les concentrations mesurées dans les plantes et la boue ont été hétérogènes dans les différents échantillons ainsi qu'aux différentes dates de prélèvement. Les observations faites sur la rétention différenciée confirme l'hypothèse émise sur le site de Lutter, à savoir que le transfert de médicaments vers les matrices solides est spécifique et doit dépendre de plusieurs facteurs (propriété des molécules, physicochimie du milieu aqueux, diversité et quantité de micro-organismes, etc). Enfin, une grande partie des médicaments détectés se caractérise par leur relativement faible concentration dans : l'iris, le jonc, la jussie, le saule et la boue.

5.2.3 Capacités d'épuration de la ZRV de Falkwiller

Rendements d'épuration moyens : L'omniprésence de certaines molécules dans les échantillons d'eau, de plante et de boue, laisse à penser que ces substances ont été réfractaires aux multiples processus de dégradation pouvant avoir lieu dans la ZRV. En opposition, d'autres molécules ont été



Figure 5.7 – Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction de leur concentration moyenne dans les plantes et la boue étudiées à Falkwiller avec : (a.) ACP et (b.) Représentation des individus regroupés en cinq groupes.

Groupe	Paramètre	v.test	Moyenne dans la	Moyenne générale $(+/-$
			catégorie $(+/- E.T.)$	E.T.)
	Jonc	-2,46	0,55 (+/-1,74)	$1,14 \ (+/-3,24)$
	Saule	-3	$1,15 \ (+/-2,92)$	$2,46 \ (+/-5,95)$
1	Iris	-3,34	$0,01 \ (+/-0,05)$	0,1 (+/-0,38)
	Boue	-3,67	$0,21 \ (+/-0,31)$	0,53 (+/-1,2)
	Jussie	-4,52	$0,09 \ (+/-0,21)$	$0,98 \ (+/-2,7)$
2	Boue	$5,\!83$	3,9 (+/-1,74)	0,53 (+/-1,2)
	Iris	$2,\!34$	0,53 (+/-0,46)	0,1 (+/-0,38)
3	Jussie	6,27	$10,54 \ (+/-2,01)$	$0,98 \ (+/-2,7)$
	Saule	$2,\!9$	$12,21 \ (+/-9,12)$	$2,46 \ (+/-5,95)$
4	Jonc	$5,\!27$	18,23 (+/- 0)	$1,14 \ (+/-3,24)$
	Saule	4,45	$28,92 \ (+/-0)$	$2,46 \ (+/-5,95)$
5	Iris	$5,\!66$	2,25 (+/-0)	0,1 (+/-0,38)
	Balsamine	$5,\!15$	$18,14 \ (+/-0)$	1,14 (+/-3,3)
	Jonc	$2,\!44$	$9,04 \ (+/-0)$	1,14 (+/-3,24)

Tableau 5.3 – Caractérisation des groupes de médicaments obtenus en considérant les concentrations moyennes des échantillons solides de Falkwiller : Balsamine de l'Hymalaya, Iris, Jonc, Jussie, Saule et boue.

détectées uniquement en entrée de ZRV et plus en sortie, présageant la présence de composés facilement biodégradables ou stockés. L'étude des capacités d'abattement de la ZRV sur la phase eau, tant en considérant les flux qu'uniquement les concentrations, peut mettre en lumière cette faible dégradation.

Les figures 5.8 a. et b. page 270 rapportent les rendements d'épuration moyens calculés à partir des flux et à partir des concentrations pour l'ensemble des substances médicamenteuse détectées. La figure 5.8 a. a permis d'observer que :

- 30 résidus médicamenteux sur 47 ont été en moyenne dégradés et/ou stockés dans la ZRV. Parmi eux, l'éstriol a eu le meilleur abattement (94 %) alors que le télmisartant a présenté le plus faible (0,7 %; +/- 59 %; n=5). Aussi notons que la variabilité de ces rendements d'épuration par molécule a été importante du fait des écarts-types et dont 17 qui ont été négatifs;
- la céfpodoxime, le dompéridone, le néfopam, l'O-desmethyltramadol et la sulfadiazine ont eu des abattements nuls et ont été détectés lors d'une seule campagne de prélèvement, à l'exception de l'O-desmethyltramadol qui le fut à deux reprises. Ils peuvent être considérés comme réfractaires au traitement;
- 12 composés ont eu des abattements négatifs allant de -5,8 % (sulfaméthoxazole, +/- 50,6 %; n=7) à -150,9 % (érythromycin, +/- 362,6 %; n=5). Parmi ces 12 substances, l'alpha éthiny-lestradiol (n=2), le diclofénac (n=2) et la quétiapine (n=2) ont eu des rendements négatifs lors de chacune de leur détection, ils peuvent être considérés comme négativement impactés par la

ZRV. Les autres substances ont eu aussi des abattements positifs, ce qui suggère des rendements d'épuration proche de zéro avec une grande variabilité au cours des prélèvements.

En comparant les observations précédentes aux performances d'épurations moyennes obtenues sans considérer les volumes d'eau (figure 5.8 b. page 270), on remarque que :

- les rendements positifs de la figure 5.8 a. ne correspondent pas nécessairement à des réductions de la concentration mesurée en entrée de ZRV (cas de 16 molécules). L'écart le plus grand entre ces deux approches concernait le diclofénac (en flux : -79,73 % et en concentration : -433,69%). Le cas contraire n'est pas observé ;
- le maximum de rendement d'épuration, calculé à partir des concentrations, était plus faible (58, 74%; éstriol) ainsi que le minimum (-433,69 %; +/- 433,69, n=2);
- le nombre de rendements négatifs était plus importants en ne considérant que les concentrations (29 dans la figure 5.8 b. contre 12 dans la figure 5.8 a.);
- en faisant abstraction des molécules détectées une seule fois, seul l'ibuprofène a vu une réduction de sa concentration en entrée de ZRV toujours positive (45,36 %, +/- 36,17%, n=3). Toutes les autres substances ont des écarts-types qui mettent en évidence de fortes amplitudes dans leur abattement.

Ce comparatif met clairement en évidence le rôle important que jouent l'infiltration ainsi que, dans une moindre mesure, la consommation d'eau par les plantes dans la réduction des flux en micropolluants entrant dans la ZRV. Par ailleurs, les nombreuses augmentations de concentration observées entre l'entrée et le sortie de la ZRV ne peuvent être expliquées par les imprécisions des analyses puisque ces dernières ont été considérées lors de l'acquisition des données (standards internes de contrôle sur l'UPLC-MSMS) et lors du traitement de données (chapitre 2 à partir de la page 97). Celles-ci peuvent être dues aux phénomènes de déconjugaisons moléculaires des substances précédemment métabolisées mais aussi à des phénomènes de concentration de l'effluent par réduction du volume d'eau dans le cas où les molécules n'ont été ni majoritairement dissipées dans la boue, ni dans les plantes. Cependant, les différences de représentativité des échantillons ne nous permettent pas de faire un lien direct et de confirmer cette hypothèse. En effet, le prélèvement de la phase eau correspondait à des échantillons ponctuels pendant 24h alors que ceux de la phase solide correspondaient à des échantillons ayant accumulé des micro-polluants pendant deux mois minimum.



Figure 5.8 – Rendements d'épuration moyens des résidus médicamenteux observés à la ZRV de Falkwiller, avec : (a.) Calculés à partir des flux et (b.) Calculés à partir des concentrations.

Variations saisonnières des rendements d'épuration : Précédemment, nous avons notamment pu observer d'importantes variabilités dans les rendements d'épuration, qu'ils aient été calculés à partir des flux ou uniquement à partir des concentrations. Dans les figures 5.9 et 5.10 à partir de la page 271, les rendements d'épuration (calculés par flux puis uniquement par concentration) ont été regroupés par classes de performance et par campagnes de prélèvement. En procédant ainsi, on peut observer que :

- une majorité conséquente des rendements calculés à partir des concentrations ont été négatifs ou nuls à travers toutes les campagnes de prélèvement. Le nombre maximum et annuel a été atteint lors des périodes estivales à savoir 14 en 2015 (le 1.Sum15) et 17 en 2016 (le 8.Sum16) (figure 5.10);
- hormis le 2.Aum15, pour laquelle les rendements d'épuration étaient majoritairement compris entre 30 % et 70 %, ces derniers étaient en grande partie nuls ou négatifs à chaque mesure des performances d'épuration. Aussi, en période hivernale, la ZRV a semblé ne pas être en mesure de dégrader et/ou stocker la majorité des médicaments (figure 5.10);
- dans la figure 5.9, les rendements d'épuration supérieurs à 70 % ont été peu nombreux et ont eu lieu principalement en périodes estivales;
- les abattements calculés à partir des flux ont majoritairement été nuls au long des campagnes de prélèvement (figure 5.9).

Le regroupement des rendements d'épuration (à partir des flux ou des concentrations) en fonction des niveaux de performance ainsi que des campagnes de prélèvement met clairement en avant un effet des saisons sur les performances d'abattement de la ZRV. Pour rappel, dans cette même ZRV un effet de saisonnalité avait aussi été observé sur la composition des sols en terme de résidus médicamenteux.



Figure 5.9 – Rendements d'épuration moyens (calculés à partir des flux), regroupés par campagne de prélèvement et par classe de performance, de la ZRV de Falkwiller.

Précédemment, nous avons vu qu'une molécule présentait le plus souvent un écart-type des rendements d'épuration important, laissant supposer une importante hétérogénéité dans son abattement. A travers les figures 5.11 a. et b. page 273, les taux d'abattement de chaque résidu médicamenteux ont été rapportés pour chaque campagne de mesure. Pour des raisons de facilité de lecture, ce taux a été exprimé en fonction de la classe de performance associée.

Contrairement aux performances du FPRvv en amont (chapitre 5.11 à partir de la page 230) où les médicaments ont été en général associés à une voire deux classes de performance, la totalité des résidus médicamenteux fréquemment détectés (au moins lors de sept campagnes) a été répartie sur plus de trois classes d'épuration. Cette observation est vérifiée pour les deux approches. Néanmoins les capacités de la ZRV à infiltrer / évaporer / évapotranspirer les eaux lui ont permis une réduction, plus ou moins importante, du flux de ces substances médicamenteuses au dépend d'une augmentation des concentrations.

La problématique du devenir des médicaments dans la ZRV de Falkwiller n'est pas facile à aborder et à synthétiser tant les concentrations en entrée et en sortie ainsi que les rendements d'épuration ont des variations importantes à travers le panel de médicaments observé ainsi qu'au regard des campagnes de prélèvement. Néanmoins quelques points peuvent être retenus :



Figure 5.10 – Rendements d'épuration moyens (calculés uniquement à partir des concentrations), regroupés par campagne de prélèvement et par classe de performance, de la ZRV de Falkwiller

- la réduction du volume des eaux entrant dans la ZRV permet d'avoir de bons abattements du flux de micro-polluants. Cependant, ces derniers se font au détriment des concentrations qui augmentent;
- les périodes estivales semblent être favorables aux processus biotiques et abiotiques ayant lieu dans la ZRV, tant pour ceux qui dégradent la micro-pollution que ceux qui détériorent la qualité des eaux;
- les temps de pluie ne semblent pas impacter significativement les capacités d'épuration de la ZRV au regard des résidus médicamenteux.

5.2.4 Caractérisation des molécules par leur concentration et rendements d'épuration considérant les flux

Dans cette partie, le regroupement des molécules en fonction de leur concentration et rendement d'épuration moyen se fera en considérant les concentrations moyennes ainsi que les rendements d'épuration moyens calculés à partir des flux.

- L'étude des variables via l'ACP (figure 5.12 a. page 274) permet d'observer que :
- les rendements d'épuration et les concentrations n'ont pas été corrélés;
- les rendements d'épuration ont été négativement corrélés à leur écarts-types, ce qui signifie que plus ces rendements étaient importants, plus leur variation était faible. Réciproquement, plus les abattements ont été faibles, plus leur variation à travers les campagnes a été grande;
- les concentrations en entrée et en sortie ainsi que leur écart-type associé ont été positivement corrélés. Des concentrations importantes en entrée de ZRV se traduisaient par d'importantes concentrations en sortie, avec de fortes variabilités dans le temps en entrée et en sortie (et réciproquement).

En considérant l'organisation de ses variables dans l'ACP précédemment décrite ainsi que la représentation de la dispersion des médicaments (figure 5.12 b. page 274), trois groupes caractérisant ces individus par les variables de l'ACP ont été formés.

La composition de ces trois groupes a été rapportée dans le tableau 5.4 page 273. Dans la ZRV de Falkwiller, ces groupes de médicaments ont été caractérisés dans le tableau 5.5 page 274. L'interprétation de ces derniers est :

- le groupe 1 a regroupé 42 molécules sur 47, soit la quasi-totalité des substances. Ce groupe est caractérisé par des rendements d'épuration positifs et de l'orde de 13 %, mais aussi par des concentrations en entrée et en sortie de ZRV relativement faibles, ainsi que par de faibles variations de ces dernières. Les deux molécules au milieu du groupe ont été le losartant puis le paracétamol :
- le groupe 2, quand à lui, se caractérisait par d'importantes variations des rendements d'épuration et par des forts relargages de résidus de médicaments. Ce groupe a rassemblé deux molécules à savoir la lamotrigine et l'érythromycin;



Figure 5.11 – Rendements d'épuration des médicaments regroupés par classes de performances au cours des campagnes de prélèvement sur la ZRV de Falkwiller, avec : (a.) Rendements calculés à partir des flux et (b.) Rendements calculés à partir des concentrations.

 le dernier groupe a rassemblé le tramadol, le gabapentin et l'alpha éthinylestradiol à cause de leur importante concentration en entrée et en sortie de ZRV, ainsi que de leur fort écart-type associé. Le tramadol était au milieu du groupe.

Groupe	Nom de la molécule
1	L'acide méfénamique, l'amitriptyline, l'ampicillin, l'antorvastatine, le bisoprolol, la caféine, le candésartan, la carbamazépine, la cefpodoxime poxetil, la clindamycine,
	le diclofénac , la dompéridone , l'ésoméprazole , l'estriol , le fénoprofen , l'halopéridol , l'ibuproféne , l'indométhacin , la kétoprofen , le lévétiracetam , le losartan , le métoprolol , le naproxen , le néfopam , l'O-Desmethylnaproxen , l'O-Desmethyltramadol , l'ofloxacin , l'oméprazole , le pantoprozole , le paracétamol , le phloroglucinol , le prédnisolone , la propafénone , la quétiapine , le ramipril , le sotalol , la sulfadiazine , la sulfaméthoxazole , le telmisartan , la théophylline , le topiramate et la triméthoprime.
2	La lamotrigine et l'érythromycin.
3	Le tramadol, le gabapentin et l'alpha éthinylestradiol.

Tableau 5.4 – Composition des groupes de médicaments rassemblés en fonction de leur rendements moyens, calculés à partir des flux, et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie de la ZRV de Falkwiller.



Figure 5.12 – Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction des concentrations moyennes dans les eaux en entrée et en sortie de ZRV ainsi que des taux d'abattement moyens observés sur la ZRV de Falkwiller, avec : (a.) ACP et (b.) Représentation des individus regroupés en cinq groupes.

Groupe	Paramètre	v,test	Moyenne dans la	Moyenne générale (+/-
			catégorie $(+/- E,T,)$	E,T,)
	Rend	3,33	0,13 (+/-0,43)	$0,04 \ (+/-0,53)$
	Cin	-4,05	$2,26 \ (+/-5,12)$	$4,45 \ (+/-10,65)$
1	Cout,ET	-4,3	$2,48 \ (+/-5,5)$	$5,55 \ (+/-14,04)$
T	Cout	-4,38	2,15 (+/-4,19)	4,76 (+/-11,72)
	Rend,ET	-4,39	$0,34 \ (+/-0,3)$	$0,49 \ (+/-0,67)$
	Cin,ET	-4,56	$1,97 \ (+/-4,2)$	4,98 (+/- 13)
9	Rend,ET	5,92	$3,27 \ (+/-0,36)$	$0,49 \ (+/-0,67)$
2	Rend	-3,27	-1,18 (+/-0,33)	$0,04 \ (+/-0,53)$
	Cin,ET	6,16	$50,22 \ (+/-14,58)$	4,98 (+/- 13)
3	Cout	$5,\!95$	$44,14 \ (+/-15,83)$	4,76 (+/-11,72)
	Cout,ET	$5,\!85$	$51,96 \ (+/-19,06)$	5,55 (+/-14,04)
	Cin	$5,\!55$	37,82 (+/-14,8)	4,45 (+/-10,65)

Tableau 5.5 – Caractérisation des groupes de médicaments obtenus dans la ZRV de Falkwiller, réalisée en fonction de leur rendement d'épuration moyen (Rend) calculé à partir des flux, les concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que leur écart-type associé (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET).

5.2.5 Caractérisation des molécules par leur concentration et rendements d'épuration en considérant uniquement les concentrations seules

A présent le même traitement de donnée va être fait, en tenant compte cette fois des rendements d'épuration calculés à partir des concentrations seules, afin de caractériser les molécules en fonction de leur concentration moyenne et du taux d'abattement en terme de concentration uniquement.

L'analyse des corrélations entre les variables (figure 5.13 a. page 275) a été la même que celle faite précédemment pour la corrélation entre les concentrations moyennes en entrée et en sortie de STEU ainsi que pour les rendements d'épuration calculés à partir des flux.

Cependant, on peut observer que la représentation de la dispersion des médicaments n'est plus la même (figure 5.13 b. page 275). Il en découle la création de trois groupes (tableau 5.6 page 275) qui sont caractérisés par les variables décrites dans le tableau 5.7 page 276.

Les différences par rapport au regroupement précédent ont concerné la composition des groupes 1 et 2. En effet, le groupe 1 a rassemblé six molécules qui ont été caractérisées par d'importantes variations des rendements d'épuration ainsi que par de forts relargages de résidus de médicaments. Le groupe 2 a été composé de 38 substances et a été décrit par des rendements d'épuration positifs ainsi que par des concentrations en entrée et en sortie de ZRV relativement faibles. Ces dernières



Figure 5.13 – Traitements statistiques pour regrouper les médicaments en fonction des concentrations moyennes dans les eaux en entrée et en sortie de ZRV ainsi que des taux d'abattement moyens observés (sans les débits) sur la ZRV de Falkwiller, avec : (a.) ACP et (b.) Représentation des individus regroupés en cinq groupes.

Groupe	Nom de la molécule
1	Le diclofénac, l'érythromycin, le fénoprofen, la lamotrigine, l'O-Desmethylnaproxen et
	la triméthoprime.
2	L'acide méfénamique, l'amitriptyline, l'ampicillin, l'antorvastatine, le bisoprolol, la ca-
	féine, le candésartan, la carbamazépine, la cefpodoxime poxetil, la clindamycine, la
	dompéridone, l'ésoméprazole, l'estriol, l'halopéridol, l'ibuproféne, l'indométhacin, la
	kétoprofen, le lévétiracetam, le losartan, le métoprolol, le naproxen, le néfopam, l'O-
	Desmethyltramadol, l'ofloxacin, l'oméprazole, le pantoprozole, le paracétamol, le phlo-
	roglucinol, le prédnisolone, la propafénone, la quétiapine, le ramipril, le sotalol, la
	sulfadiazine, la sulfaméthoxazole, le telmisartan, la théophyllineet le topiramate.
3	Le tramadol, le gabapentin et l'alpha éthinylestradiol.

Tableau 5.6 – Composition des groupes de médicaments rassemblés en fonction de leur rendements moyens, calculés à partir des concentrations uniquement, et de leur concentration moyenne en entrée et en sortie de la ZRV de Falkwiller.

présentaient de faibles variations au cours des prélèvements. Les deux molécules au milieu du groupe ont été le naproxén et la caféine. Le troisième groupe a, quant lui, été composé des mêmes molécules et défini par les mêmes variables que le traitement de données réalisé précédemment sur les rendements d'épuration exprimés à partir des flux.

L'étude des rendements d'épurations, calculés à partir des concentrations ou en prenant en compte les flux, a permis de constater que les ZRV de Lutter et de Falkwiller avaient un impact sur les micropolluants plus que mitigé par rapport aux performances globalement bonnes des FPrvv situés plus en amont. Cependant, le flux de micro-polluants étant en majorité réduit part les FPRvv, il peut paraitre difficile que les ZRV, qui ne sont pas équipées de technologies de traitement intensif, puissent encore abaisser les concentrations de ces micro-polluants. Dans la partie suivante, nous allons mettre en perspective les rendements d'épuration des FPRvv avec ceux de leur ZRV associée afin d'observer la part d'épuration de la ZRV dans la dégradation et/ou rétention globale du site.

5.3 Parts complémentaires d'épuration des ZRV au FPRvv

Afin de mieux appréhender la contribution d'épuration apportée par les ZRV aux FPRvv amont, nous allons exprimer les flux en entrée de ZRV en fonction des flux en entrée de STEU (comme détaillé dans le chapitre 1 à partir de la page 89) et calculées les parts d'abattement. Notons que par conséquent, si un résidu médicamenteux n'a pas été détecté en entrée de STEU, alors il n'apparait pas dans ce traitement de données.

Groupe	Paramètre	v.test	Moyenne dans la	Moyenne générale $(+/-$
			catégorie $(+/- E.T.)$	E.T.)
1	Rend,ET	6,1	$2,66 \ (+/-0,82)$	$0,62 \ (+/-0,87)$
1	Rend	-4,76	-1,95 (+/-1,22)	-0,39 (+/-0,85)
	Rend	$4,\!15$	-0,13 (+/- 0,44)	-0,39 (+/-0,85)
	Cin	-2,62	$2,45 \ (+/-5,35)$	4,45 (+/-10,65)
2	Cout,ET	-2,95	2,58 (+/-5,75)	5,55 (+/- 14,04)
2	Cout	-3,02	$2,22 \ (+/-4,37)$	4,76 (+/-11,72)
	$_{\rm Cin,ET}$	-3,05	$2,14 \ (+/-4,38)$	4,98 (+/-13)
	$_{\rm Rend,ET}$	-5,13	0,3 (+/-0,24)	$0,62 \ (+/-0,87)$
3	Cin,ET	6,16	$50,22 \ (+/-14,58)$	4,98 (+/- 13)
	Cout	$5,\!95$	$44,14 \ (+/-15,83)$	4,76 (+/-11,72)
	Cout,ET	$5,\!85$	51,96 (+/-19,06)	5,55 (+/- 14,04)
	Cin	$5,\!55$	37,82 (+/- 14,8)	4,45 (+/-10,65)

Tableau 5.7 – Caractérisation des groupes de médicaments obtenus dans la ZRV de Falkwiller réalisé en fonction de leur rendement d'épuration moyen (Rend) calculé à partir des concentrations uniquement, les concentrations en entrée (Cin) et en sortie (Cout) ainsi que leur écart-type associé (respectivement Rend.ET, Cin.ET et Cout.ET).

5.3.1 Parts complémentaires moyennes d'épuration des ZRV au FPRvv

Pour les sites de Lutter de Falkwiller, les parts d'abattements des FPRvv et des ZRV ainsi que les parts rejetées au milieu naturel sont illustrées respectivement dans les figures 5.14 a. et b. page 277. Ces dernières reprennent l'ensemble des capacités d'abattements calculés sur les deux années de suivi à l'exception des deux campagnes 11.Wint17 pour les raisons précédemment détaillées pour chacun des sites. Aussi, les molécules pour lesquelles aucune valeur n'est associée n'ont pas été détectées sur un site d'étude donné (mais dans l'autre).

Au site de Lutter, 12 substances sur un total de 50 détectées dans les EU, ont été plus dégradées et/ou stockées par la ZRV que par le FPRvv amont. Parmi ces 12 parts d'abattement associées :

- seul le du kétoprofène a été dégradé et/ou stocké par le FPRvv, dans les autres cas les molécules ont été relarguées par le FPRvv;
- l'abattement par la ZRV de l'éstriol a permis de compenser le relargage observé au niveau des FPRvv
- la part de l'abattement du kétoprofen par le FPRvv a été augmentée de 60 % par la ZRV.

Aussi, on peut noter que pour la clindamycine, la pentoxifylline et l'oméprazole, la ZRV a amplifié les relargages déjà constatés au niveau des FPRvv.

A Falkwiller, huit molécules sur 53 ont été plus dégradées et/ou stockées par la ZRV que part le FPRvv, dont :

- le candésartant et le ramipril qui ont eu des rendements d'épuration moyens positifs par le FPRvv;
- la lamotrigine et le sulfaméthoxazole ont été relargués par le FPRvv. Leur part d'abattement par la ZRV n'a pas permis de compenser complètement ce relargage;
- a contrario, les relargages du FPRvv de l'éstriol, du candésartan, du fénoprofen, du ramipril, de la carbamazépine et du sotalol ont été au minimum compensés par l'abattement positif de la ZRV.



Figure 5.14 – Parts d'abattement moyennes du flux de micro-polluants des EU par les FPRvv et les ZRV, et parts rejetées à la rivière sur les sites de (a.) Lutter et (b.) Falkwiller.

Sur le site de Lutter, l'association du FPRvv et de la ZRV a permis aux molécules suivantes d'être éliminées à hauteur de :

- -90-100 % : le losartan, la théophylline et la caféine;
- 70-90 % : le phloroglucinol, l'estriol, le ramipril, le métoprolol, l'amitriptyline, le kétoprofen, le paracétamol, l'ampicillin, le pantoprozole, le propafénone, l'ilbuproféne et le bisoprolol;
- 30-70 % : la sulfadiazine, l'alpha éthinylestradiol, l'indométhacin, le tramadol, l'acide méfénamique, le lévétiracetam, le triméthoprime, l'ésoméprazole, le gabapentin, le dompéridone, la cefpodoxime, l'O-Desmethyltramadol, l'halopéridol, le pravastatin, le telmisartan, l'ofloxacin et le prédnisolone;
- 0-30 % : la lamotrigine et le topiramate;
- -0 % : l'antorvastatine et l'O-Desmethylnaproxen ;
- inférieur à 0 % : le fénoprofen, la cyclophosphamide, la clindamycine, la carbamazépine, le néfopam, la sulfaméthoxazole, l'oméprazole, l'érythromycin, le sotalol, le naproxen, le candésartan et le diclofénac.

Pour le site de Falkwiller elles étaient, en fonction des classes de performance, les suivantes :

- -90-100 % : le Losartan, la théophylline et la caféine ;
- 70-90 % : le ramipril, le gabapentin, l'indométhacin, le phloroglucinol, l'halopéridol, le diclofénac, le néfopam, le métoprolol, le propafénone, l'ofloxacin, le naproxen, l'oméprazole, le pantoprozole, la quétiapine, le roxithromycin, le lévétiracetam, le topiramate, la cefpodoxime, le dompéridone, le bisoprolol, le kétoprofen;

- 30-70 % : le tramadol, le triméthoprime, le telmisartan, la sulfadiazine, l'ésoméprazole et le candésartan;
- 0-30 % : la carbamazépine, la clindamycine, l'alpha éthinylestradiol et le fénoprofen;
- 0 % : l'O-Desmethylnaproxen , l'O-Desmethyltramadol et le sotalol ;
- inférieur à 0 % : la la motrigine et l'érythromycin.

Nous avons pu observer que le calcul des parts d'abattement a permis de relativiser les rendements d'épuration constatés précédemment dans les parties 5.1 et 5.2. Ces derniers pouvaient atteindre des valeurs négatives importantes qui, lorsqu'ils ont été exprimés par rapport aux flux contenus dans les EU, sont devenus relativement plus faibles. Ces différences peuvent s'expliquer par les forts abattements des molécules par les FPRvv en amont, d'où des eaux en entrée de ZRV relativement peu concentrées, et des difficultés de ces dernières à apporter un complément d'abattement significatif. Cependant, que ce soit sur le site de Lutter ou de Falkwiller, aucune molécule n'a eu des flux en moyenne plus important en sortie de ZRV qu'en entrée de FPRvv.

5.3.2 Effet du vieillissement et des saisons sur la ZRV de Lutter

Pour rappel, nous avons vu dans le chapitre 1 à partir de la page 125, que la ZRV de Lutter était significativement impactée par le vieillissement. Ce dernier a principalement pour cause l'accumulation des boues dans le fond de l'ouvrage provenant des apports en MES en temps de pluie, ainsi que de la décomposition des plantes. Dans ce chapitre (partie 5.1 page 250), nous avons aussi remarqué une augmentation continue du nombre de relargages des composés médicamenteux à travers toute la période du suivi des performances d'épuration. Nous allons maintenant observer les parts d'abattement moyennes des molécules les plus souvent détectées, car ces dernières peuvent être considérées comme des indicateurs robustes des capacités d'abattement complémentaires de la ZRV

En considérant, les parts d'abattement moyennes des 14 molécules (détectées au moins sept fois lors des campagnes de prélèvement), on peut observer sur la figure 5.15 page 279 que (i) une majorité de ces parts d'abattement était, au début du suivi, compris entre 0 % et 30 %, ainsi que (ii) le nombre de parts d'abattement négatif a augmenté au fur et à mesure des campagnes de prélèvement. Ces deux observations mettent un évidence une diminution des capacités de traitement de la ZRV au vue des résidus médicamenteux, et qui plus est, semblent être la conséquence du vieillissement de la ZRV dû au comblement progressif de l'ouvrage.

A noter la présence d'une nouvelle classe de performance, à savoir « Supérieure à 100 % » qui, dans le cas des parts d'abattement des ZRV s'explique par des flux de micro-polluants plus importants en sortie de FPRvv qu'à leur entrée, ainsi que par des flux rejetés à la rivière moins importants qu'en entrée de ZRV. Le 2.Sum15, trois molécules ont été dans cas de figure à savoir : l'étriol, le fénoprofen et la sulfaméthoxazole avec un abattement du flux contenu dans le EU de respectivement : 694 %, 108 % et 676 %.

5.3.3 Effet du vieillissement et des saisons sur la ZRV de Falkwiller

En considérant la même approche que précédemment sur le site de Falkwiller, et avec les 15 molécules détectées au moins à sept campagnes sur huit, on obtient la figure 5.16 page 279. Comme sur le site de Lutter, on peut observer des parts d'abattement supérieures à 100 % mais qui, dans le cas de Falkwiller, n'ont été observées qu'en été, et avec comme molécules concernées; la carbamazépine, la lamotrigine, le sotalol, le fénoprofen, la sulfaméthoxazolel et la lamotrigine qui a été récurrente lors de chaque campagne. Aussi, les parts d'abattement ont été principalement comprises entre 0 et 30 % en été, et nulles ou inférieures à 0 % en période hivernale.

L'effet de saisonnalité sur les capacités d'épuration a été plus marqué sur ce site que sur celui de Lutter. En revanche, on n'observe pas d'effet de vieillissement comme sur la ZRV de Lutter.



Figure 5.15 – Parts d'abattements moyens des flux de micro-polluants les plus fréquents contenus dans les EU par la ZRV de Lutter



Figure 5.16 – Parts d'abattement moyens des flux de micro-polluants les plus fréquents contenus dans les EU par la ZRV de Falkwiller

5.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre nous avons pu observer que les ZRV recevaient un flux continu de plusieurs micropolluants pharmaceutiques, aux concentrations avoisinant majoritairement les $\mu g/L$. Ce flux se traduit en partie par un export des molécules pharmaceutiques vers les matrices solides comme la boue et les plantes. Le suivi des concentrations dans ces échantillons a mis en évidence un transfert spécifique des molécules en fonction des caractéristiques de ces dernières, ainsi que selon l'échantillon considéré. En effet, nous n'avons pas retrouvé le même panel de médicament dans chaque plante, alors que le flux d'exposition a été sensiblement le même entre chaque campagne de prélèvement. De plus, le devenir des molécules pharmaceutiques actives et de leur métabolite principal a mis en évidence que l'approche de l'abattement total des médicaments devait aussi considérer leurs métabolites.

Les deux ZRV ont montré des capacités d'abattement des résidus médicamenteux. Cependant, le devenir des médicaments dans la phase liquide a été multiple au vue des écarts importants de rendements d'épuration et des concentrations en entrée et en sortie des ouvrages (tant au regard des différentes molécules qu'à travers les différentes campagnes de prélèvement). Par ailleurs, du fait des capacités d'une grande partie des résidus médicamenteux à être conjugués et déconjugués par des processus biotiques et abiotiques, il a été régulièrement constaté un, voire plusieurs, rendements d'épuration négatifs. Néanmoins, l'ensemble des composés médicamenteux a été caractérisé soit par : (i) des concentrations moyennes importantes en entrée et en sortie avec d'importantes variations (cas des substances réfractaires au traitement), (ii) des rendements d'épuration fortement négatifs présentant également des variations importantes (cas des substances métabolisées en entrée de ZRV puis déconjuguées en sa sortie) ou par (iii) des rendements d'épuration compris entre 0 et 30 %, ce qui fut le cas d'une large majorité des substances pouvant être considérées comme facilement biodégradable.

Ces écarts peuvent s'expliquer entre autre, par l'impact des saisons ainsi que le vieillissement des ZRV. Par ailleurs, cet impact semble être différent selon la typologie de la ZRV (mare ou fossé végétalisé) puisque sur le site de Lutter (mare), un effet du vieillissement a clairement été identifié, avec une dégradation continue des performances d'épuration. A contrario, sur le site de Falkwiller (fossé végétalisé), les saisons ont rythmé les capacités d'épuration de la ZRV ainsi que les transferts des résidus médicamenteux vers les matrices solides.

De plus, les capacités relativement importantes de la ZRV de Falkiwller à réduire les flux d'eau entrants (par infiltration, évaporation ou évapotranspiration), nous on conduits à considérer uniquement les concentrations pour le calcul des rendements d'épuration. Cette approche nous a permis de constater que bien que les rendements d'épuration calculés à partir des flux soient aux alentours des 30 %, ceux exprimés par les concentrations uniquement ont montré des niveaux de performances dégradés. En effet, presque toutes les molécules présentaient au moins une fois des concentrations en sortie de ZRV plus importantes qu'en entrée, et le nombre de campagnes présentant des rendements d'épuration nuls était plus important. La ZRV de Falkwiller, à cause de la réduction des flux hydrauliques et, dans une certaine mesure, à cause des phénomènes de déconjugaison moléduclaire, a eu tendance à concentrer les effluents en sortie d'ouvrage, au risque d'augmenter leur potentielle toxicité pour la faune et la flore locales.

Enfin, l'étude des parts d'abattement complémentaires des ZRV aux FPRvv en amont a mis en évidence que pour la majorité des micro-polluants, les FPRvv permettaient de dégrader et/ou de stocker une grande partie du flux des médicaments contenus dans les EU. Dans plus de la majorité des cas, les ZRV ont, quant à elles, permis de compléter cet abattement, et pour quelques molécules, comme pour l'estriol, de compenser les relargages des FPRvv, observés sur les deux sites d'étude. A noter tout de même la présence de quelques parts d'abattement des ZRV qui ont été négatives mais en aucun cas, il n'a été constaté des flux en sortie de ZRV plus importants qu'en entrée de STEU. Cinquième partie Conclusion générale

Bonnes performances d'épuration des FPRvv pour les résidus médicamenteux

Les résultats du projet ont mis en évidence que les EU des petites collectivités contenaient plus d'une cinquantaine de résidus médicamenteux. La majorité de ces composés a été caractérisée comme ayant de relatives faibles concentrations en entrée et en sortie de STEU (de l'ordre du μ g/L) ainsi qu'une bonne élimination par les FPRvv. Cependant, ces derniers ont montré des capacités très hétérogènes dans les taux d'abattement avec des valeurs proches de 100 % (cas du paracétamol ou de l'ibuprofène, par exemple), d'autres très faibles (cas du candésartant) ainsi que des valeurs négatives (cas de la sulfamétoxazole ou de l'estriol, par exemple). Ces dernières ont mis en évidence des phénomènes importants de relargage de ces composés (par déstockage des FPRvv ou par déconjugaisons moléculaires des métabolites). De plus, un focus sur les performances d'épuration en temps de pluie a mis en évidence une diminution des rendements d'épuration du flux de micro-polluant. Cependant, ces valeurs restent, en grande majorité, positives.

Compléments d'épuration variables des résidus médicamenteux par les ZRV

Les ZRV ont reçu, quant à elles, les eaux épurées par les FPRvv. Cependant, ces derniers n'ont pas permis un abattement à 100 % du flux de composés médicamenteux. Par conséquent, des résidus pharmaceutiques, aux concentrations de l'ordre du $\mu g/L$, ont été détectés dans les eaux en entrée des ZRV. Cette pollution a été, en majorité, dégradée à hauteur d'environ 10 % par ces systèmes, avec toutefois, quelques relargages et autant d'abattements nuls. Cependant, des écarts importants dans les rendements d'épuration ont été observés. Ils ont été fonction des conditions météorologiques qu'il y eu lors des différentes campagnes de prélèvement. Contrairement aux FPRvv, les capacités d'abattement des ZRV ont évolué différemment entre l'été, où elles ont été les plus fortes, et l'hiver, où elles ont été les plus faibles. Cet effet de la saisonnalité est dû aux variations des paramètres climatiques qui ont impacté la température de l'eau, les débits entrants, le potentiel rédox et in fine l'activité bactérienne. De plus, un focus fait sur la ZRV de Falkwiller, qui a la particularité de réduire les volumes d'eau par infiltration et évapotranspiration, a mis en évidence que les réductions des volumes d'eau, n'étaient pas synonyme de réduction des concentrations en sortie de ZRV. Bien au contraire, en considérant seulement les concentrations dans l'expression des rendements d'épuration, on a pu constater que la ZRV avait tendance à concentrer les effluents et ainsi à donner des indicateurs de performance d'abattement significativement moins bons. Enfin, en relativisant la contribution d'épuration des ZRV par rapport aux flux de résidus médicamenteux entrant dans la STEU, nous avons constaté que c'était les FPRvv qui éliminaient plus de 60 % de ces flux. De plus, les parts d'abattement des ZRV étaient, quant à elles, à majorité nulles où comprises entre 0 et 30 %. A noter qu'il y a eu quelques rares cas où les abattements complémentaires de la ZRV ont permis de compenser les relargages provenant des FPRvv.

Distributions différenciées des résidus médicamenteux dans la boue et les plantes

Les quantités de polluants abattues et/ou stockées dans la ZRV ont été approchées par le suivi des concentrations dans les boues et les plantes. L'étude des boues a souligné d'une part, une capacité de celles-ci à adsorber les résidus médicamenteux (de l'ordre du ng/g de boue) et, d'autre part, que cette adsorption suivait une dynamique avec une accumulation en été et un relargage en hiver. Le suivi des concentrations dans les plantes a mis en évidence un export des composés médicamenteux. De plus, bien que les plantes aient été alimentées par une eau de même qualité pour chaque site et localisées à proximité du chemin préférentiel d'écoulement, les compositions en résidus médicamenteux détectées, dans chacune d'entre elle, étaient différentes. Ce fut le cas lors d'une même campagne de prélèvement ainsi qu'au regard du même pied de plante lors d'une campagne de prélèvement à une autre. Les concentrations observées étaient de l'ordre du pg/g de matière sèche. A noter que parmi ces plantes, le saule était le seul échantillon de type ligneux et il a montré une capacité d'accumulation des composés médicamenteux en constante augmentation tout au long de l'année, jusqu'à la chute des feuilles (feuilles qui, une fois l'hiver arrivé, tombent en grande partie dans l'eau des ZRV et se décomposent au-dessus et dans le voile de boue).

Compléments d'abattement intéressants de la ZRV de type mare pour les rejets en MES, NGL et Pt des FPRvv

Les capacités des FPRvv à dégrader les polluants usuels contenus dans les EU ont été conformes à celles observées en moyenne pour cette filière, avec des rendements d'épuration supérieurs à 90 %

pour : la Demande Biologique en Oxygène en cinq jours (DBO5), la Demande Chimique en Oxygène (DCO), les Matières En Suspension (MES) ainsi que l'azote de kjeldahl (NK). De plus, ces valeurs ont peu varié durant les deux années du suivi. Cependant, les rendements d'épuration pour l'azote global (NGL) ont été de 50 % sur les deux sites et furent la conséquence de fortes concentrations de nitrite et de nitrate en sortie de STEU (faible dénitrification). Un constat similaire peut être fait sur le phosphore total (Pt) où les rendements d'épuration étaient d'environ 50 %. A noter que ces derniers ont eu des valeurs maximales en été et a contrario minimales en hiver. A la vue de la qualité des eaux en sortie de FPRvv, les ZRV ont eu du mal à apporter une dégradation supplémentaire de la pollution. Pour celle de Falkwiller (mare puis noue), une dégradation de la qualité de l'effluent pour l'ensemble des polluants, en terme de flux, a été observée. Cependant, l'expression de ces rendements négatifs par rapport aux quantités de polluants retenues par le FPRvv, permet de conclure que ces dégradations sont négligeables car inférieures à 5% (à l'exception des MES où elles ont atteint 21 %, à cause, notamment, de la présence permanente d'une dizaine de ragondins et de castors dans la ZRV). Pour la ZRV de Lutter (mare), des compléments d'épuration intéressants ont été observés pour les MES (27 %), notamment en temps de pluie, pour le NGL (12 %) ainsi que pour le Pt (21 %). Néanmoins, les performances d'épuration des ZRV sont à relativiser au regard du vieillissement des sites qui, pour le cas de Falkwiller, se traduit par un comblement important de l'ensemble de l'ouvrage, et donc, une diminution des temps de séjour moyens et des volumes accessibles aux fluides.

Modèles d'écoulement et performances d'épuration des ZRV influencés par l'effet du vieillissement et de la saisonnalité

Des campagnes de traçages répétées dans les ouvrages ont permis de connaître les temps de séjour réels ainsi que les modèles d'écoulement. Premièrement, lors de chaque mesure, les trois ZRV avaient une présence importante de volumes morts qui réduisaient mécaniquement les volumes accessibles aux fluides et favorisaient les courts-circuits hydrauliques. Ils sont la conséquence de l'accumulation de la boue et de la présence de poches d'eau stagnante, qui ne participent pas aux échanges avec les écoulements, ainsi qu'au développement de la végétation. La caractérisation régulière des modèles d'écoulement a mis en évidence que la ZRV de type mare était sensible au vieillissement par comblement alors que celle de type noue était plus sensible aux saisons, puis au vieillissement dans une moindre mesure. Par ailleurs, la ZRV de Falkwiller a eu des régimes d'écoulement proches de ceux observés dans une noue lors de la dernière campagne de traçage alors qu'elle est constituée d'un mare en tête d'ouvrage. Ceci a mis en évidence un vieillissement très avancé de cet ouvrage. De plus, en considérant ces études ainsi que les performances d'épuration observées sur les polluants usuels, nous avons mis évidence que la géométrie de la ZRV était le paramètre majeur pour l'amélioration des capacités d'abattement. Aussi, il serait à envisager un curage des boues de la ZRV de Falkwiller si il y a un objectif de traitement complémentaire de souhaité. Enfin, une dégradation des capacités de traitement de la ZRV de Lutter a été observée en ce qui concerne les résidus médicamenteux (augmentation des relargages durant toute la période du suivi des performances). A courts ou moyens termes, il sera aussi nécessaire de curer cet ouvrage pour améliorer ses performances d'abattement. Pour finir, la comparaison des DTS adimensionnalisées de tous les sites a suggéré, notamment, une capacité avantageuse de la mare à réduire fortement le pic d'un polluant avant son rejet dans les eaux de surface.

Recommandations techniques pour la mise en œuvre d'une ZRV à des fins d'abattement de la pollution

La réalisation d'une ZRV, dans l'objectif d'atteindre des capacités d'épuration optimisées, doit prendre en compte de nombreux paramètres biotiques et abiotiques. Les plus contraignants étant : la topographie et la configuration du site, ainsi que la surface dédiée au projet. Cependant, en prenant comme hypothèse un site aux configurations idéales et grâce aux résultats précédemment détaillés, plusieurs éléments sont proposés ci-après.

La géométrie initiale de la ZRV est le levier d'action le plus important. Elle doit permettre un temps de séjour maximal des eaux dans l'ouvrage tout en limitant les volumes morts. Au moment de la conception, ces derniers sont principalement dûs aux volumes d'eau n'ayant pas ou peu d'échanges avec les écoulements. L'attention doit être portée au positionnement des canalisations qui acheminent et évacuent les eaux ainsi qu'à la configuration d'écoulement préférentiel qui doit être le plus long dans l'ouvrage.

De plus, à des fins de protection du milieu récepteur en temps de pluie, nous recommandons de mettre un ouvrage de type seuil à l'interface de la sortie de la ZRV et du milieu de surface. Celui-ci

permettra : (i) un marnage du niveau d'eau dans la ZRV qui retardera l'arrivée du pic du flux hydrique dans le milieu naturel, (ii) de restituer progressivement les volumes d'eau au milieu et (iii) de retenir une partie des MES par décantation.

Par rapport à la géométrie de l'ouvrage, nous avons vu que les types mares et noues avaient tout deux leurs avantages et inconvénients vis-à-vis de l'abattement de la pollution. La ZRV optimale doit donc être une succession de ces éléments. Nous proposons de mettre une mare en tête d'ouvrage. Cette dernière aura plusieurs avantages :

- localiser à un endroit précis l'accumulation des boues dues au comblement de l'ouvrage, ce qui facilitera le suivi du vieillissement ainsi que les opérations de curage;
- favoriser la photo-dégradation directe des micro-polluants photo-dégradables;
- favoriser la création d'oxydants forts et rémanents dans la ZRV via, par exemple, la photodégradation des nitrates et nitrites issus des FPRvv.

Lors de la mise en œuvre de la mare, l'attention doit être portée à limiter le développement des lentilles d'eau qui diminuent fortement la pénétration des rayons solaires dans les eaux en périodes estivales.

Dans la suite de l'écoulement, il s'agira de créer un milieu oxydant pour favoriser l'élimination d'une partie des micro-polluants. Une des possibilités peut être de disposer une chute en sortie de mare puis de jalonner une noue d'autres chutes de type « petites cascades ». A défaut de chute d'eau, il peut être envisagé un brassage des eaux par turbulence. Le fossé aura, quant à lui, l'avantage d'accélérer les écoulements et donc d'augmenter le mélange hydraulique.

Enfin, le dernier point d'amélioration est la végétation. En effet, cette dernière a des capacités de rétention des résidus médicamenteux (mais qui restent marginales par rapport aux flux entrant dans la ZRV), ainsi qu'une capacité d'oxygénation par ses racines qui, d'une part, permet une oxygénation des eaux (donc augmentation du pouvoir oxydant du milieu) et, d'autre part, permet le développement de nombreuses communautés de micro-organismes, qui augmentent, notamment, le pouvoir épurateur du milieu. L'objectif est alors d'avoir une variété importante d'espèces, dont des ligneux qui permettent un export des résidus médicamenteux plus important ainsi qu'une réduction des volumes d'eau rejetés. Pour atteindre cette variété végétale, les pentes des berges doivent être faibles (entre 1/3 et 1/2) et les hauteurs d'eau dans le fossé végétalisé faibles (inférieures à 30 cm) mais homogènes sur un profil en travers. Des plantations d'espèces locales, et non envahissantes, peuvent être envisagées. A noter toutefois, que le développement d'une telle masse végétale peut nécessiter en entretien des espaces verts, notamment lors de l'approche de la période hivernale où les feuilles flétrissent et chutent dans l'ouvrage. Des opérations de faucardage préventif, et d'extraction, pourront être nécessaires afin de limiter ces dépôts qui risquent à termes de nuire aux écoulements des eaux.

Perspectives scientifiques pouvant permettre un approfondissement du sujet

Au terme de ces travaux de recherche qui ont mis en lumière les fonctionnements hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques des ZRV de typologies différentes, ainsi que leurs capacités d'abattement de plus de 80 résidus médicamenteux le long de différentes saisons, de nouveaux questionnements ont émergé. Ainsi l'attention de futurs projets pourrait s'orienter vers :

- des études portant sur les facteurs biotiques et abiotiques qui favorisent, ou desservent, la dissipation des résidus médicamenteux dans une ZRV. Des recommandations techniques pourraient alors être mises en évidence pour une conception optimisée du point de vue du génie écologique;
- une optimisation du dimensionnement des ZRV, par simulation numérique multi paramètres du fonctionnement d'ouvrages existants. En se basant sur la géométrie d'un site, de l'observation de son fonctionnement (épuration et vieillissement) et, tout en connaissant les cinétiques de dégradation d'un ou plusieurs polluants, il pourrait alors être envisagé de concevoir plusieurs scénarios de géométrie et d'aménagement d'ouvrage à des fins d'augmenter ses performances d'épuration;
- une détermination de la part de la pollution en résidus médicamenteux observée dans les EU par rapport aux nombreux autres micropolluants composant la famille des micropolluants émergents (hormones, acides perfluorés, les pecticides, les alkylphenols, les phtalates, ect) et présents dans ces mêmes EU;
- des études spécifiques de devenir des micropolluants émergents qui sont contenus dans les boues d'une STEU. Suite à ces travaux de recherche, ainsi qu'à la littérature, les boues semblent être un réservoir de micropolluants, de par les propriétés physico-chimiques de ces derniers, mais aussi de par l'activité microbiologique qui y règne. Les résultats découlant de ce focus sur cette matrice devraient apporter de nouveaux éléments de discussion quant à son extraction des systèmes, comme les FPRvv et les ZRV par exemple.

 une réduction à la source des flux de résidus médicamenteux avec une étude à l'échelle du bassin versant, où il serait considéré, par exemple : la sociologie des populations, les établissements de soins, le réseau de collectes des eaux ainsi que la STEU.
Appendices

Annexe A

Éléments de bibliographie sur les FPRvv

A.1 Focus sur le rôle des plantes

A.2 Focus sur les plantes

Les plantes peuvent jouer un rôle important dans le fonctionnement des FPR, notamment en fonction de leurs [44, 393] :

- propriétés intrinsèques (développement racinaire, consommation de nutriment, etc);
- résistances aux flux hydrauliques et organiques;
- adaptations aux variations importantes d'hygrométrie du sol (alternance période sèche et saturée);
- adaptations au climat local.

Usuellement, les macrophytes sont utilisés dans les FPRvv et cette famille regroupe plusieurs variétés : Phragmites spp. (*Poaceae*), Typha spp. (*Typhaceae*), Scirpus spp. (*Cyperaceae*), Iris spp. (*Iridaceae*), Juncus spp. (*Juncaceae*) and Eleocharis spp. (*Spikerush*) [393].

En ce qui concerne les macrophytes des FPR, leurs impacts sur le massif filtrant et leurs rôles dans l'épuration sont très documentés [43, 44], à savoir :

- Réduction des risques de colmatage du premier étage de traitement, d'une part, en perforant le dépôt de boue lors de sa pousse et, d'autre part, en assurant une perméabilité au niveau de la tige via les mouvements de la partie aérienne dûs au vent. Son développement racinaire participe également à la dégradation de la matière organique;
- Protection de la surface du filtre du vent qui pourrait créer des perturbations et remettre en suspension des particules précédemment déposées. Aussi, les roseaux font écran et protège les écosystèmes qui se développent à la surface du sol en gardant une humidité relative;
- Réduction de la pénétration du rayonnement solaire qui, d'un part, limite le développement d'algues dans les eaux stagnantes mais, d'autre part, réduit la photo-dégradation possible de certaines molécules;
- Protection contre le gel du massif filtrant (colmatage par le froid) grâce au couvert végétal qui joue alors le rôle de litière isolante;
- Stockage d'une partie des nutriments présents dans les EU pour leur propre croissance [45] et export de nutriments au niveau racinaire notamment pour le périphyton (mélange de micro-organismes comme les algues, les cyanobactéries, les champignons ou encore les microbes). A noter, que les taux d'export des formes azotées et phosphorées par les végétaux des EU sont considérés comme pouvant être importants en zone tropicale avec, respectivement, 15-80 % et 24-80 % des flux entrants [137]. Des taux en zone tempérée de 14-52 % pour les formes azotées et de 11-34 % pour les phosphorées ont été observés. Cependant, ces caractéristiques et propriétés doivent être nuancées par rapport, notamment, aux flux importants de nutriments et de matières azotées et phosphorées, qui sont apportés par les EU [101]. En effet, si l'on se base sur la définition réglementaire d'un EH, celui-ci produit quotidiennement :
 - -60 g de DBO5;
 - 135 g de Demande Chimique en Oxygène (DCO) ;
 - 15 g d'azote de Kjeldahl (NK), regroupant les formes d'azote organique et ammoniacal (NH⁴⁺);
 - -4 g de phosphore total;

– 150 L d'EU.

A l'échelle de l'année un EH produit entre 4 000 et 5 000 g d'azote alors que la quantité absorbée par m^2 planté est comprise entre 20 et 250 g. La part consommée par les plantes est donc relativement faible par rapport aux flux contenus dans les EU.

- Export de l'oxygène provenant de la photosynthèse, ce qui augmente les dégradations aérobies au niveau racinaire;
- Abattement de certaines bactéries via une production racinaire d'antibiotiques;
- Augmentation du nombre de processus de consommation de la pollution en utilisant directement les formes d'azotes et de phosphore ainsi que les nutriments contenus dans les EU [205, 237, 278]
- Accumulation de substances indésirables dans les eaux en sortie de STEU comme les métaux lourds ou encore les antibiotiques [236]. De plus, les plantes participent activement à l'abattement de [78, 88] : la carbamazépine (entre 56 et 82 %), les sulfomides et le triméthoprime. Les taux d'accumulation chez un individu peuvent varier selon : les espèces, les molécules observées, la densité d'individus, le temps de séjour hydraulique ainsi que les conditions climatiques [325];
- Favorise l'intégration paysagère des sites ce qui peut aider à l'acceptabilité sociale de l'implantation des sites à proximité des logements, par exemple.

A.3 Focus sur l'hydraulique

A.3.1 Le mode d'alimentation de la filière

Le mode d'alimentation d'un ouvrage peut-être :

- continu;
- séquentiel;
- par alternance (phase d'alimentation et de repos).

Le mode d'alimentation influence fortement les processus qui s'y déroulent comme l'oxydo-réduction, les échanges d'oxygène ou encore leur répartition dans le milieu [249,410].

Pour les FPRvv, l'alimentation de type séquentiel semble fournir les meilleurs performances épuratoires : 95,2 % d'abattement de l'ammoniaque contre 80,4 % en alimentation continue [410]. L'alimentation par alternance des FPRvv semble plus favorable aux regards des meilleures performances d'abattement concernant la matière organique et les formes azotées comparativement à une alimentation en continue [60, 325]. En cause, une meilleure circulation de l'oxygène dans le massif filtrant qui favorise les conditions oxydantes [253, 254].

A.3.2 Les hauteurs d'eau

La technologie consiste à amener un grand volume d'eau sur le massif filtrant pour que la répartition, et ainsi l'infiltration, soit homogène sur toute la surface. Cependant, une surcharge hydraulique peut provoquer : des difficultés d'infiltration des effluents ainsi qu'une épuration de mauvaise qualité notamment via la présence de MES et des concentrations élevées en NK [7].

Les recommandations de l'AERM [7] préconisent une hauteur d'eau maximum et quotidienne lors de la phase d'alimentation de 0,9 mètre. Cette dernière peut être doublée une fois par mois et même, pour le cas des STEU du Conseil Général du Morbihan, augmenter jusqu'à 3,5 m une fois par mois avec une présence de maximum 10 cm de boue [73].

A.3.3 Le TSH

Les FPRvv : Ils sont alimentés par un système de bâchée où l'objectif est d'amener un grand volume d'eau pour que se dernier se répartisse sur toute la surface du filtre avant de s'infiltrer dans le massif. Ainsi l'infiltration est théoriquement homogène en tout point du filtre. Les filtres ayant une hauteur moyenne de matériaux de 80 cm [83], les TSH y sont très courts et d'environ 1 h 30 [73].

A.4 Focus sur le sol

Pour les FPRvv la perméabilité du sol doit assurer un bon écoulement des flux hydriques d'EU [188]. De plus, d'après Ju [186] les sols jouent un rôle prépondérant dans l'adsorption de divers polluants comme le phosphore par exemple.

Le choix du type de sol est principalement fait en fonction des vitesses d'infiltrations souhaitées, sachant que des vitesses trop faibles risquent d'entraîner un colmatage du massif tandis que des vitesses trop fortes ne permettront pas une dépollution efficace [395]. Wu [400] résume les études de Albuquerque, Saeed, Chong et Yan (respectivement : [13, 65, 325, 402]) portant sur l'influence de plusieurs types de sols (naturel, artificiel et produits industriels). L'objectif spécifique de traitement le plus rencontré est la rétention du phosphore qui n'est pas bonne sur les FPRvv classiques. Ils en concluent que les matériaux naturels comme le sable ou la pierre ne sont pas efficaces contrairement aux produits industriels qui présentent une forte conductivité hydraulique et une bonne capacité d'adsorption du phosphore. Dans l'optique de répondre à des problématiques locales de traitement des EU, des mélanges de type de sol ont été testés [295] pour accroître les capacités d'adsorption du phosphore ou encore pour dépolluer des EU faiblement chargées en matières organiques [226].

La capacité d'extraction de polluant des sols varie significativement selon le type de sol et peut être réalisée par : échange de matière, adsorption, précipitation ou complexification. A noter que la particularité de l'adsorption dans le contexte de ces filières et que les matériaux peuvent être saturés après seulement quelques mois d'utilisation [19]. Huang [172] ont par exemple mis en évidences des différences de capacité d'adsorption entre la zéolite et la pierre volcanique de respectivement 11,6 g/kg et de 0,21 g/kg.

A.5Capacité d'épuration des FPRvv

L'Agence de l'Eau Rhin-Meuse [7] met en lumière les performances attendues pour ce type de filière et celles observées sur son bassin hydrographique (tableau A.1 page 291). On peut notamment observer que les rendements d'épuration sont importants (>85 %) pour : la DBO5, la DCO, les MES et NK. En revanche, les FPRvv ont un abattement moyen sur l'azote global (NGL) (45 %) en cause d'une faible dénitrification. Les performances observées sur la matière phosphorée sont moyennes (40 %).

Rendements epuratoires (%)						
	DBO5	DCO	MES	NK	Pt	\mathbf{PT}
Valeurs annoncées	/	/	/	/	/	/
Valeurs observées	90	85	90	85	45	40
Concentrations minimales de l'eau traitée par paramètre $(mg.L^{-1})$						
	DBO5	DCO	MES	NK	Pt	\mathbf{PT}
Valeurs annoncées	25	90	30	10	/	/
Valeurs observées	10	40	10	5	30	4

ndomenta énunateirea (%)

Tableau A.1 – Performances d'épuration (rendements et concentrations dans l'eau dépolluée) de la filières FPRvv attendues puis observées par [7].

Les résidus médicamenteux dans les FPRvv A.6

A.6.1 Abattements observés

Les FPRvv sont peu documentés en ce qui concerne l'abattement des résidus pharmaceutiques acontrario des filières de type FPR à écoulement horizontal (FPRh) ou encore le lagunage. L'étude comparant les FPRvv au FPRh et au laguane ainsi qu'à des FPRvv sans roseaux et portant sur 13 substances médicamenteuses, a mis en évidence que malgré un TSH de quelques heures dans les FPRvv, ces ouvrages permettent néanmoins un abattement des résidus pharmaceutiques à plus de 80 %, exception faite des molécules réfractaires : la carbamazépine, le diclofénac et le kétoprofène [253]. Les molécules de cette étude sont regroupées dans trois groupes en fonction de leur classe de performances d'épuration :

- très bons rendements (supérieurs à 75 %) :L'acide salicylique, le méthyl dihydrojasmonate, l'acide hydrocinnamique et l'oxybenzone;
- bons rendements (entre 65 % et 75 %) : l'ibuprofène, l'OH-ibuprofène, le CA-ibuprofène, la caféine et le furosémide;
- faibles rendements (inférieurs à 50 %) : le naproxène, la carbamazèpine, le diclofénac et le kétoprofène.

A.6.2 Abattements des résidus médicamenteux fonction des performances sur la pollution useulle

Les taux d'élimination des résidus médicamenteux varient d'une STEU à l'autre, mais en générale si la STEU a de bonnes performances sur l'abattement de la DBO5 et du $\rm NH^{4+}$, alors les abattements sur ces résidus sont aussi bons [254]. Or d'après le tableau A.1 page 291, les FPRvv sont des STEU présentant de très bonnes performances d'épuration pour la DBO5 et le $\rm NH^{4+}$. En effet, les concentrations moyennes observées en sortie d'ouvrage sont de 10 mg/L et 5 mg/L pour, respectivement, la DBO5 et le $\rm NH^{4+}$ et les rendements d'épuration sont respectivement de 90 % et 85 %. Ces valeurs laissent à supposer une contribution importante des FPRvv à l'élimination des résidus pharmaceutiques.

A.6.3 Part du sol

Les MES sont retenues par les différentes couches de graviers composant les lits d'infiltration où l'adsorption et la biodégradation peuvent permettre d'atteindre de forts abattements tant sur les polluants usuels (voir tableau A.1 page 291) que sur certains résidus pharmaceutiques [68, 260]. Sans considérer les micro-organismes, la capacité d'une molécule à être retenue par les matières solides peut être abordée dans un premier temps par ces propriétés intrinsèques [308]. A noter que ces dernières évoluent en fonction des caractéristiques du milieu qui de ce faite, doivent être considérées. On retiendra notamment :

- la nature chimique de la molécule;
- le coefficient de partage octanol/eau Log P ou Log K_{ow} : la molécule est hydrophobe (ou lipophile) si Log P est supérieur à 0 et inversement la molécule est hydrophile si Log P est inférieur à 0;
- la constante de dissociation (K_D) : plus K_D est faible et plus l'affinité entre la substances et son récepteur biologique est grande [34];
- le pH du milieu;
- la balance ionique.

Cependant, les sols abritent une importante variété de micro-organismes qui influencent l'adsorption ou non des composés d'intérêt [308]. L'étude de l'implication des micro-organismes, présents dans les sédiments d'une rivière, dans la dégradation du naproxène a mis en évidence que ces populations avaient un rôle clef dans la dégradation et /ou stockage du médicament. A contrario la même approche mais sur un sol stérile ne montre pas de baisse de concentration [139]. Cependant, Verlicchi [383] généralisent les comportements des résidus pharmaceutiques comme suit :

- les polluants organiques non-polaires s'adsorbent préférentiellement sur des substrats riches en matière organique comme le sol, le compost ou encore les déchets issus de l'agriculture grâce à leur propriété hydrophobe;
- les polluants organiques polaires ou ioniques s'adsorbent, quant à eux, préférentiellement sur des substrats comme l'argile via des interactions électrostatiques [89];
- l'argile expansée en grain semble être un bon adsorbant pour les molécules acides via les forces électrostatiques, comme l'acide clofibrique, l'ibuprofène ou encore le naproxène. De plus elle semble aussi efficace pour les molécules neutres comme la carbamazépine [92] via les forces de Van Der Waals. A noter que la mise en œuvre de ce matériau présente une période de rodage de 24 heures où les capacités d'abattement atteignent 75 % pour le naproxène [91].

Conkle [71] ont noté une forte adsorption dans les sols pour : le ciprofloxacin, l'ofloxacin et le norfloxacin. Cependant, les performances annoncés sont difficilement généralisables à d'autres sites du faite de la variabilité importante propre aux ouvrages [383] : concentrations en micro-polluant dans les EU, habitudes d'exploitation de la STEU, alimentation des lits d'infiltration, pH, etc.

Verlicchi [383] ont rapporté les concentrations suivantes :

A.6.4 Part des plantes

Pour rappel de la partie A.2 page 289, les plantes ont un rôle direct et indirect sur les capacités d'épuration. Cependant, leur rôle vis-à-vis du devenir des substances médicamenteuses ainsi que leur influence pour expliquer les capacités d'abattement de la pollution n'est pas encore clairement établie.

En effet, de nombreuses études ont été menées sur des filtres plantés et non plantés ainsi que sur un panel de substances important [383]. Elles ont certes mis en évidence que les abattements allaient de zéro jusqu'à plus de 90 % sans pour autant pouvoir les généraliser à une famille de médicament ou à un filtre planté ou non planté (pas de corrélation à plus de 95 % de certitude). Cependant,

Molécules	Concentrations $(\mu g.k^{-1})$	Référence
Diclofénac	Gravier < 0.3 ; Sol < 2.5	[255], [283]
Ibuprofen	Gravier : 15 & 6,5	[260], [255]
Kétoprofen	Gravier $< 1,2$	[255]
Naproxen	Gravier < 0.26 ; Sol < 5	[255], [283]
Acide salicyclique	Gravier < 0.18 ; Sol < 5	[255], [283]
Sulfamethoxazole	Sol < 2,5	[283]
Triclocarban	Sédiment (entrée / sortie) $17/50$	[405]
Triclosan	Sédiment (entrée / sortie) 12/29;Sol (entrée / sortie) 0,07/<10	[405] $[283]$
Atenolol	Sol 2,5	[283]
Acide Clofibrique	Gravier 14; Gravier $< 0,12$	[260], [253]
Carbamazepine	Gravier 97; Sol $0,03$; $0,5$; $0,06$, < ,5	[260], [283]
Dilantin	Sol < 10	[283]
Caféine	Gravier 69	[255]

Tableau A.2 – Concentrations de médicaments mesurées dans les sols, sédiments et gravier de FPR horizontaux et verticaux par [383].

on peut citer [164] qui ont observé des abattements supérieurs avec la présence de plantes pour les molécules suivantes : le naproxén, l'ibuprofène, le diclofénaque, l'acide salicylique, la caféine, le méthyl-dihydrojasmonate, le galaxolide and la tonalide.

[405] ont étudié quant à eux la répartition du triclosan et du triclocarban entre les racines et les tiges de macrophytes (*typha, pontederia cordata* et *sagittaria graminea*) d'un ouvrage de type lagune. Ils ont montré que l'accumulation des molécules suivies est :

- propre à chaque espèce;
- supérieure au niveau des racines plutôt que dans les tiges;
- décroissante de l'entrée à l'exutoire des bassins de traitement.

L'accumulation de composés médicamenteux plus importante dans les racines que les tiges, a aussi été observé par [409] en étudiant la carbamazepine et le naproxen dans du *scirpus validus*. Néanmoins une autre étude de [411] met en lumière que cette observation ne peut être généralisée car la caféine est bien plus présente dans les tiges que dans les racines.

Enfin, les plantes capturent et dégradent des micro-polluants organiques (cas de la carbamazépine) via des micro-organismes endophytes présents dans la rhizosphère et dans les phragmites [330].

Annexe B

Coûts de construction des STEU et des ZRV des sites suivis

Les coûts des différents ouvrages sont rapportés dans le tableau B.1 page 295.

Coûts €	Liebsdorf	Lutter	Falkwiller
FPRvv	264000	$406 \ 100$	/
ZRV	6 000	16500	/
Total	270000	512 600	600 000
Part de la ZRV	2%	3,2~%	/

Pour les trois ZRV, les coûts de leur construction sont dûs au terrassement, à l'ouvrage de comptage des eaux en sortie de ZRV et aux plantations. Notons le cas particulier de Lutter où la mise en place de la ZRV est une alternative acceptée par les services de police de l'eau à un déplacement du point de rejet. Initialement prévu dans un cours d'eau présentant une capacité de dilution plus élevée (l'III), le rejet a été déplacé dans le ruisseau attenant à la ZRV. Cette alternative a évité la pose de 300 m linéaire de canalisation qui aurait coûté environ 55 000 \in HT. De plus le coût relativement élevé de cette ZRV par rapport à d'autres dispositifs de ce type (< 10 000 \in en général) s'explique par un apport d'argile pour étanchéifier son fond.

Annexe C

Fiche technique : Échantillonneur Isco Avalanche



FICHE TECHNIQUE

ECHANTILLONNEUR

Isco Avalanche

Echantillonneur portable réfrigéré

- CONSERVATION DES ECHANTILLONS A 4°C PRECISEMENT
- AUTONOMIE DE 48H00 SUR BATTERIE
- COMPACT ET FACILEMENT TRANSPORTABLE
- ECHANTILLONNAGE SELON LES NORMES EN VIGUEUR
- SONDE MULTIPARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES ADAPTABLE
- MODULES DEBITMETRIQUES ENFICHABLES



Fiche Produit : TRA Avalanche Domaine d'application :Eaux usées, Eaux naturel MAJ : 10/03/11



Un échantillonneur évolué puissamment réfrigéré, portable, avec mémorisation des résultats et des différents paramètres mesurés

Le nouvel échantillonneur lsco Avalanche est équipé avec l'unité centrale de la série 6712 qui assure des performances maximales en terme de mémorisation, communication avec des modules débitmétriques enfichables, pluviomètres, sondes multiparamètres et traitement de toutes les données et résultats sur PC. Alimenté directement sur secteur ou sur batterie 12 volts, il se décline en différentes configurations: 4 flacons de 5 litres, 14 flacons de 1 litre ou monoflacon 10 ou 20 litres.

De même que l'échantillonneur monoflacon Isco Glacier, l'Avalanche assure 48 heures et plus de réfrigération à partir d'une batterie type automobile 12 volts. Son groupe frigorifique peu gourmand en énergie peut-être déclenché uniquement lors du premier prélèvement effectué. L'Avalanche peut attendre patiemment des jours ou des semaines avant de prélever des échantillons selon les conditions programmées et les conserver au frais en attendant leur récupération.

Fiabilité et performances

- Programmation simple ou évoluée pour prélèvements de routine ou applications personnalisées.
- Boîtier électronique: Protection IP67
- Interface SDI-12 pour liaison avec sondes multiparamètres et autres capteurs compatibles.
- Mémorisation de tous les paramètres mesurés ainsi que de la température interne de l'enceinte réfrigérée à intervalle réglable.
- Le détecteur de présence de liquide LD90 sans contact avec l'effluent ainsi que le décompte des révolutions effectuées par la pompe assurent une excellente précision pour les volumes prélevés

Applications

- Contrôle des stations de traitement des eaux usées des collectivités ou des industries
- Surveillance des eaux naturelles et mesures des paramètres physicochimiques, déclenchement des prélèvements en fonction de seuils



Caractéristiques techniques	
Taille:	78 x 36 x 60 cm
Poids:	A vide sans batterie: 35 kg
Types de flacons:	14 x 1L plastique PE 12 x 350 ml verre 4 x 5L plastique PE 4 x 2L verre 10 Litres plastique PE ou verre 20 Litres plastique PE: 16 litres verre
Alimentation:	12 VDC (Fournis par batterie externe type automobile, ou directement sur secteur 220 volts)
Réfrigération:	Sans CFC, maintient la température de l'échantillon à 3°C±1°C pour une température extérieure de 0°C to 50°C.
Pompe	
Tuyauterie d'aspiration:	
Longueur	1 à 30 m
Matériau	Vinyle ou Téflon
Diamètre interne	9 mm
Durée de vie du segment de pompage:	2 000 échantillons
Dénivellation Maxi:	8,5 m
Reproductibilité	± 5 %
Vitesse d'aspiration selon la dénivellation:	
3.0 m	0.91 m/s
7.0 m	0.66 m/s
Détecteur de présence de liquide:	Sans contact avec l'eau, capteur spécifique détectant la présence de liquide à l'entrée de la pompe
Programmate	eur
Poids:	5.9 kg
Dimensions:	26 x 32 x 25 cm
Température extérieure:	0° to 49℃
Protection:	IP67
Mémoire du programme:	ROM non volatile
Entrée du signal débitmétrique:	Accepte: Impulsions débitmétriques de 5 à 15 volt DC ou fermetures de contact sec durée 25 millisecondes.
Lancement externe:	Déclenche le programme de prélèvements et la réfrigération au premier prélèvement par fermeture de contact
Nombre d'échantillons programmable:	1 à 999 échantillons maxi
Précision de l'horloge:	1 minute par mois
Programme	e
Fréquence de prélèvements:	1 minute à 99 heures et 59 minutes, par incréments de 1 minute ou 1 à 9 999 impulsions débitmétriques
Mode de prélèvement:	Temps ou débit ou évènements extérieurs
Volume d'échantillon :	10 à 9 990 ml par incréments de 1 ml
Mémorisation:	5 programmes
Tests et diagnostics:	Tests pour RAM, ROM, pompe, et affichage

Annexe D

Fiche technique : Capteur de niveau ultrason LNU0300-7-80X



CAPTEUR / CONCENTRATEUR / ENREGISTREUR HF/GSM/GPRS/MODBUS



- Gamme de mesure de 3m à 10m de hauteur
- Tableaux de conversions intégrés (débit, volume)
- Paramétrage sans fil par Rfid
- Mémoire : 500 000 mesures
- Étanchéité IP68
- Autonome en énergie
- Entrées TOR: Compteur, État, Événement, impulsion
- Sortie : radio HF, GSM, GPRS, Modbus, 4-20mA, Switch

Reconnu comme expert en systèmes de mesure autonome, IJINUS présente sa nouvelle gamme de capteurs de niveau par imagerie acoustique sans fil, les LNU (Logger Niveau Ultrason) et sa gamme process CNU (Capteur Niveau Ultrason). Elle représente tout le savoir faire JINUS en terme de performance, de miniaturisation, de simplicité d'utilisation et de transmission de données.

Communication GSM/GPRS

Le LNU mesure, enregistre et concentre les données jusqu'à 15 périphériques Ijinus dans son champ radio et les envoie par GSM/GPRS vers la supervision.

Entièrement autonome, il permet également dans ses versions avec connecteur d'enregistrer des données en Modbus, 4-20mA, TOR et impulsions.





Le kit piéton est un émetteur récepteur radio branché par USB à un ordinateur. Il permet par radio fréquence sécurisé (RFID) de se connecter aux différents capteurs et autres périphériques Ijinus, de les paramétrer et de récupérer les données.

Communication HF Modbus

Le LNU associé à un concentrateur Modbus permet de transmettre les données du capteur vers un poste local de télégestion ou un afficheur.



IJINUS 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France Phone: +33 2 98 09 03 30 Fax: +33 2 98 96 29 01 www.ijinus.com info@ijinus.com



K0V00005-01G02 du 19/06/14



CAPTEUR / CONCENTRATEUR / ENREGISTREUR HF/GSM/GPRS/MODBUS

Communication 4-20mA

La fonctionnalité 4-20 et le connecteur associé permet de s'interfacer en analogique 4-20mA directement avec les automates ou afficheurs locaux pour des applications de process.

Les capteurs CNU sont programmable sans fil via le kit piéton.



Communication Modbus

La fonctionnalité Modbus et le connecteur associé permet de s'interfacer en numérique Modus RTU directement avec les automates ou afficheurs locaux pour des applications de process.

Les capteurs CNU sont programmable sans fil via le kit piéton.

Communication « custom »

Le design de nos capteurs permet de les rendre compatibles avec votre réseau radiofréquence spécifique.

Pour cela, il suffit d'intégrer dans un capteur LNU la carte fille communicante qui aura été réalisée selon votre cahier des charges.





APPLICATIONS:

Eau potable & Eau usée - Autosurveillance des déversoirs d'orage Suivi et gestion des réservoirs de stockage - Gestion et prévention des crues et inondations - Suivi des points d'apports volontaires - Gestion de procédés





 IJINUS
 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France

 Phone:
 +33 2 98 09 03 30
 Fax: +33 2 98 96 29 01

 www.ijinus.com
 info@ijinus.com





CAPTEUR / CONCENTRATEUR / ENREGISTREUR

HF/GSM/GPRS/MODBUS

LNU



IJINUS 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France Phone: +33 2 98 09 03 30 Fax: +33 2 98 96 29 01 www.ijinus.com info@ijinus.com





CAPTEUR / CONCENTRATEUR / ENREGISTREUR HF/GSM/GPRS/MODBUS

CNU

Caractéristiques	CNU0300	CNU0600	CNU1000	CNU 300 X - CONTAINER
Plage de mesure de niveau	0,2 3,0m	0,3 6,0m	0,4 10,0m	0,4 3,0m (Grand Angle)
Résolution	1000 points 2mm : mesure 0,21,5m 4mm : mesure 0,23,0m	1000 points 4mm : mesure 0,33,0m 7mm : mesure 0,36,0m	1000 points 7mm : mesure 0,4 6,0m 10mm : mesure 0,4 8,0m 20mm : mesure 0,410,0m	1000 points 2mm : mesure 0,41,5m 4mm : mesure 0,43,0m
Compensation température	Oui	Oui	Oui	Oui
Antenne HF	Interne Option : Antenne externe	Interne Option : Antenne externe	Interne Option : Antenne externe	Interne Option : Antenne externe
Entrées	TOR 1Hz	TOR 1Hz	TOR 1Hz	TOR 1Hz
Sorties	Modbus RS485 4-20 mA, switch, Open Drain	Modbus RS485 4-20 mA, switch, Open Drain	Modbus RS485 4-20 mA, switch, Open Drain	Modbus RS485 4-20 mA, switch, Open Drain
Plage de température	-4085°C	-4085°C	-4085°C	-4085°C
Boîtier	ABS 20%FV	ABS 20%FV	ABS 20%FV	ABS 20%FV
Couvercle	ABS 20%FV	ABS 20%FV	ABS 20%FV	ABS 20%FV
Étanchéité	IP68	IP68	IP68	IP68
Énergie	8 30Vdc	8 30Vdc	8 30Vdc	8 30Vdc
Programmation	Logiciel AVELOUR	Logiciel AVELOUR	Logiciel AVELOUR	Logiciel AVELOUR
Technologie	Imagerie acoustique Algorithme eKo® Filtrage LAMY®	Imagerie acoustique Algorithme eKo [®] Filtrage LAMY [®]	Imagerie acoustique Algorithme eKo [®] Filtrage LAMY [®]	Imagerie acoustique Algorithme eKo [®] Filtrage LAMY [®]
Options Pack Atex F0A00035	Ex ic nA IIB T4 Gc Tamb : -20°C+60°C	Ex ic nA IIB T4 Gc Tamb : -20°C+60°C	Ex ic nA IIB T4 Gc Tamb : -20°C+60°C	Ex ic nA IIB T4 Gc Tamb : -20°C+60°C
Certification	CE	CE	CE	CE





IJINUS 25 ZA de Kervidanou 3 - 29300 MELLAC - France Phone: +33 2 98 09 03 30 Fax: +33 2 98 96 29 01 www.ijinus.com info@ijinus.com



Annexe E

Fiche technique : Sonde YSI 6820V2 & 6920V2



Sondes YSI 6820V2 & 6920V2

* Conductivité

* Salinité

Avec 1 ou 2 ports optiques

Les sondes YSI 6820V2 & 6920V2 mesurent et enregistrent en simultant

- Température
- Conductance spécifique
- Solides totaux dissous
- pН
- Profondeur
- Oxygène dissous RapidPulse™
- Turbidité
- Chlorophylle
- Cyanobactéries (Phycocyanine)

Les configurations des capteux

- 6820V2-1 & 6920V2-1 : T & C, O2d RapidPulser, pH & redox, 3 électrodes ISE, 1 port optique parmi O2d ROX[™], turbidite, rhodamine, chlorophylle, cyanobactéries
- 6820V2-2 & 6820V2-2 : T & C, pH & redox, 1 électrode ISE, 2 ports optiques parmi : O2d ROX[™], turbidité, rhodamine, chlorophylle, cyanobactéries PC ou PE
- * Capteurs optiques avec nettoyage automatique
- * Capteurs remplaçables sur le terrain
- * Compartment pour piles sur la 6920V2 pour enregistrement autonome in situ

Tires avantage des nouveaux capteurs optiques YSI :

En complément aux classiques : turbidité, chlorophylle et rhodamine, YSI vous propose ces capteurs innovants :

Oxygène dissous ROX™

Le capteur ROX™ utilise la technique de détection par durée de luminescence pour proposer le plus fiable capteur O2d avec le plus faible effort possible en entretien. Expérimentez une maintenance membrane significativement réduite tout en conservant d'excellentes précision, sensibilité et gamme.

Cyanobactéries

Les capteurs de cyanobactéries par fluorescence YSI vous permettent de surveiller cette population lorsque leur présence est problématique. Que ce soit pour une alerte avancée sur une prolifération, la traque des espèces dégradant goût et odeur ou les études des écosystèmes, les capteurs YSI BGA produisent des données sensibles et fiables in situ.

Mises à niveau disponibles pour les anciennes 6820 & 6920 :

YSI s'est engagé à fournir des solutions fiables et économiques pour la surveillance des eaux. Les anciennes sondes tiennent le rythme et se mettent à niveau par conversion en V2 (bloc support des capteurs, mises à jour du logiciel, vérification et calibration par un technicien expérimenté).

AnHydre. Sarl au capital de 9000 €

11 Rue de l'égalité 08320 VIREUX MOLHAIN - France

Tel: +333 24 40 11 07 - Fax: +333 24 41 11 57 Vente France : 0811 60 08 08 - SAV France : 0825 66 30 40

SIRET 434 917 274 00012 APE 3320C <u>www.anhydre.eu</u> anhydre-vente@orange.fr

FicheYSI6820V2&6920V2/janvier 12/Avt0



Les sondes 620V2 & 6920V2, priorite à l'optique !

Sondes compactes pour mesures ponetaelles et surveillance avec collecteurs de données

Copyright Anhydre 01-2012

* Résistivité * Redox 2

- * Niveau compensé et débit
- * Nitrates, ammonium, chlorures
- * Oxygene dissous ROX™
- * Rhodamine
- Cyanobactéries (Phycoérythrine)



Spécifications des capte	eurs des sondes YSI	6820V2 & 6920V2
Température	Type du capteur	Thermistance YSI Precision
	Gamme	-5°C à 50°C
	Précision	+/-0,15°C
	Résolution	0,01°C
Conductivité *	Type du capteur	Cellule 4 électrodes nickel et gamme automatique
	Gamme	0 à 100mS/cm
	Précision	+/-0,5% de la lecture +0,001mS/cm
	Résolution	0,001mS/cm à 0,1mS/cm (fonction de la gamme)
Salinité	Type du capteur	Calcul à partir de la température et de la conductance (algorithme normalisé)
	Gamme	0 à 70ppt (parties pour mille)
	Précision	+/-1% de la lecture ou +/-0,1ppt, la valeur la plus grande
	Résolution	0,01ppt
Niveau compensé (-SV)	Type du capteur	Pression, compensations dynamiques d'erreurs, capillaire de compensation
Movenne profondeur (-M)	71 · · · · 1 · · ·	barométrique dans le câble.
Faible profondeur (-S)	Gamme	0 à 9 mètres (-SV) 0 à 61 mètres (-M) 0 à 9 mètres (-S)
F ()	Précision	0 à 3 mètres : $\pm -0.03m$ ± -0.12 mètres ± -0.02 mètres
		3 à 9 mètres + /-0.01 m
	Résolution	0.0003m 0.001 mètre 0.001 mètre
nH	Type du canteur	Flectrode avec ionction bulbe verre
pii	Gamme	0 à 14 unités
	Précision	+/-0.2 unities
	Résolution	
Daday	Tumo du contour	Bouton plating
Redox	Type uu capteur	$000 \text{mV} \Rightarrow 1000 \text{mV}$
	Drágigion	$-373111\sqrt{a+373111}\sqrt{1-30}$
	Piecision Déselution	
	Resolution	
Oxygene dissous optique	Type du capteur	Optique numerique
RUX ¹ ^m	Gamme	$0 \ge 200\%$
%saturation	Precision	0 a 200% : $+/-1\%$ do la lecture ou 1% saturation air, la valeur la plus grande
	D/ 1.	200 a 500% : +/ 15% de la lecture
	Resolution	
Oxygène dissous optique	Type du capteur	Optique númérique
ROX TM	Gamme	0 à 50mg
Mg/l	Précision	0 à 20mg/l : +/-1% de la lecture ou 0,1mg/l, la valeur la plus grande
		20 a 50 mg/l: +/-15% de la lecture
	Résolution	(0:01mg/l
Oxygène dissous	Type du capteur	Polarographique monolithique
RapidPulse ^{®**}	Gamme 🔊	0 à 500% saturation air
(%sat)	Précision	0 à 200% sat - \pm 2% de la lecture ou \pm 2% sat air, la valeur la plus grande ; 200 à 500% sat
		air, +/-6% de la lecture
	Résolution	0,1% saturation air
Oxygène dissous	Type du capteur	Polarographique monolithique
RapidPulse [®] **	Gamme	0 à 50mg/l
(mg/l)	Precision	0 à 20mg/l - +/-2% de la lecture ou +/-0,2mg/l, la valeur la plus grande ; 20 à 50mg/l, +/-6%
2	<i>b</i> .	de la lecture
	Résolution	0,01mg/l
Nitrates***	Type du capteur	Electrode spécifique ISE
×re.	Gamme	0 à 200mg/1-N
NOI.	Précision	+/-10% de la lecture ou 2mg/l, la valeur la plus grande
X)	Résolution	0,001 à 1 mg/l-N (fonction de la gamme)
Ammonium	Type du capteur	Electrode spécifique ISE
N.	Gamme	0 à 200mg/l-N
24	Précision	+/-10% de la lecture ou 2mg/l. la valeur la plus grande
1.	Résolution	0,001 à 1 mg/l-N (fonction de la gamme)
Chlorures***	Type du canteur	Electrode spécifique ISE
	Gamme	0 à 1 000mg/l-N
	Précision	+/-15% de la lecture ou 5mg/l, la valeur la plus grande
	Résolution	0.001 à 1 mg/l-N (fonction de la gamme)
		······································
	/	An Hydre. Sarl au capital de 9000 Euros
	11 Rue d	le l'égalité 08320 VIREUX MOLHAIN - France
	Tal	+33324401107 - Fax + 33324411157
	Vento Erono	-5552 + 751107 - 100. $-5552 + 711157-5000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 00000 + 000000$
	Venie erane	

 Vente France : 0811 60 08 08 – SAV France : 0825 66 30 40

 SIRET 434 917 274 00012
 APE 3320C
 www.anhydre.eu
 anhydre-vente@orange.fr

FicheYSI-6820V2 & 6920V2/janvier 12/Avt0



Turbidité	Type du capteur Gamme Précision Résolution	Infra rouge, néphélométrie 0 à 1000 NTU (0 – 4000NTU avec le 6026-ER) +/-2% de la lecture ou 0,3 NTU, la valeur la plus grande**** 0 1NTU
Rhodamine	Type du capteur Gamme Précision Résolution	Fluorescence UV 0 à 200µg/l +/-5% de la lecture ou 1µg/l, la valeur la plus grande 0,1µg/l
 * sont également rapportées le automatiquement calculées à p examination of water and wast ** seulement sur 6820V2-1 & *** eau douce seulement, imm **** en solutions YSI de poly 	es valeurs de conductance s artir des mesures de tempé ewater (éd. 1989) 6920V2-1 eersion 15 mètres maximun mères AMCO-AEPA	spécifique (conductivité corrigée à 25°C), de résistivité, des solides totaux dissous. Ces valents sont rature et de conductivité en accord avec les algorithmes trouvés dans les Standard Methods for the n, 6820V2-1 & 6920V2-1 équipées de 3 ports ISE, 6820V2-2 & 6920V2-2 équipées de 1 port ISE
Phycocyanine*	Type du capteur Gamme Limite de détection Résolution	Fluorescence UV Linéarité 0 à 280 000 cellules/ml (1) – 0 à 100URF R2>0,9999 (5) Environ 220 cellules/ml (2) R2>0,9999 (5)
Phycoérythrine*	Type du capteur Gamme Limite de détection	Fluorescence UVLinéarité $0 a 200 000$ cellules/ml (1) – $0 a 100$ URF $R2 > 0,9999$ (6)Environ 450 cellules/ml (3) $R2 > 0,9999$ (6)
Chlorophylle*	Type du capteur Gamme Limite de détection Résolution	Florescence UV florescence UV c florescence UV c Linéarité R2>0,9999 (7) Environ 0,1 µg/1 (4) 0.1 µg/1 Chl - 0.1% URF
 URF = Unité Relative de Fluo (1) L'explication sur la gamm (2) Estimé sur culture de cellu (4) Déterminé sur culture d'Is (5) Relative à une dilution en (6) Relative à une dilution en (7) Relative à une dilution en 	rescence - la profondeur m e peut être trouvée dans la les Microcystis Aeruginos ochrysis sp et concentration série de rhodamine WT (0 série de rhodamine WT (0 série de rhodamine WT (0	aximale d'immersion des capteurs phiques est 61 mètres ou 200 mètres section 6 Principes du manuel dès sondes YSI série 6 Rev. D a - (3) Estimé sur cultures de Synechocossus sp. n en chlorophylle a, déterminée par extraction à 400µg/l) à 8µg/l) à 500µg/l)
Spécifications des sond	es YSI 600 XLV2-1	& YSI 600 XLMV2-1
Encombrement & Poids	6820V2-1 : diamètre	e 73mm, longueur 343mm, poids 1,5kg
	(0001/0.0.1)	72 August 1 457
Energie	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca	e 72;4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x)
Energie Mémoire	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect	e 72 Ann, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées)
Energie Mémoire Garantie	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca	e 72 Annm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs)
Energie Mémoire Garantie Communications	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lece 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-12	e 72 Amm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs)
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lece 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-12 PVC et acter inoxyd	e 72 Arnm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) ipteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lecs 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-12 PVC et acter inoxyd	e 72 4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées W2 & 6920V2
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-2 PVC et acter inoxyd istruments YSI 6820 Sonde 1 port optique	 e 72.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6820V2-1-S	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 leet 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-2 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 1 port optique Sonde 1 port optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6820V2-1-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lece 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-12 PVC et acter inoxyd struments YSI 6820 Sonde 1 port optique Sonde 1 port optique Sonde 1 port optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé alimentation externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-N 6820V2-1-SV 6920V2-1-O	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL 2 PVC et acter inoxyd struments YSI 6820 Sonde 1 port optique Sonde 1 port optique Sonde 1 port optique Sonde 1 port optique Sonde 1 port optique	 e 72, 4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, ass mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, ass mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, ass mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-S 6920V2-1-O 6920V2-1-O	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL-12 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 1 port optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg Lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) Lines horodatées) Lines optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, ans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-22 PVC et arter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 1 port optique	 22, Anm, longueur 457mm, poids 1,8kg Lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) Lines horodatées) Lines optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées 24 6920V2 25, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe 26, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe 27, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation externe 28, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe 29, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe 20, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe 21, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe 23, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe 24, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe 25, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe 26, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe 26, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe 26, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe 26, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe 27, 9 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe 28, 9 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe 29, 9 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6820V2-1-S 6920V2-	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lece 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-12 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 1 port optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6820V2-80 6820V2-80 6820V2-80 6820V2-90 6820V2-1-SV 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lece 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-12 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique Sonde 2 ports optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-2-S 6820V2-2-S 6820V2-2-S 6820V2-2-S 6820V2-2-S 6820V2-2-S	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL 12 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique Sonde 2 ports optique Sonde 2 ports optique Sonde 2 ports optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe us, 1 port ISE, avec mesure de moyenne profondeur, alimentation externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6820V2-2-SV 6820V2-2-M 6820V2-2-SV 6820V2-2-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL 12 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, asns mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-O 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6820V2-2-SV 6820V2-2-M 6820V2-2-SV 6920V2-2-S	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL-12 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique	 22.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) upteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, ass mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe<
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6820V2-2-SV 6820V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-S 6920V2-2-M	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL-12 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique Son	 2.2.4mm, longueur 457mm, poids 1,8kg Links, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) Lipteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, ans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe is, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesu
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-O 6920V2-1-O 6920V2-1-O 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6820V2-2-SV 6820V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL 2 PVC et arter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique Sond	 27. Ann, longueur 457mm, poids 1,8kg Lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) Lipteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, al
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-2-S 6820V2-2-M 6820V2-2-S 6920V2-2-S 6920V2-2-S 6920V2-2-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL-2 PVC et arter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique Son	 27. Ann, longueur 457mm, poids 1,8kg Lines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) Lipteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 po
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-1-S 6920V2-2-S 6820V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL-2 PVC et acter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique So	 27. Anni, longueur 457mm, poids 1,8kg kines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) apteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-2-SV 6820V2-2-M 6820V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDL-2 PVC et arter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique So	 27. Anim, longueur 457mm, poids 1,8kg kines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) apteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe is, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe is, 1 port ISE, sans mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe is, 1 port ISE, avec mesure de nivea
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-O 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-2-SV 6820V2-SV 6820V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-22 PVC et arter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique	 27.4 mm, longueur 457mm, poids 1,8kg kines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) ipteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 1 port ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe ues, 1 port ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou e
Energie Mémoire Garantie Communications Matériaux, milieux Pour commander les in 6820V2-1-0 6820V2-1-S 6820V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-1-SV 6920V2-2-SV 6820V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV 6920V2-2-SV	6920V2-2 : diamètre Interne : 8 piles alca 384ko (150 000 lect 24 mois (sonde et ca RS-232, SDI-22 PVC et arter inoxyd sonde 1 port optique Sonde 2 ports optique	 27.2 mm, longueur 457mm, poids 1,8kg kines, taille AA (6920V2-x) ou externe 12Vcc externe via le câble (6920V2-x & 6820V2-x) ures horodatées) ipteurs optiques), 12 mois (câbles et autres capteurs) able, eaux douces, salées et polluées V2 & 6920V2 e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de faible profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau compensé, alimentation externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation piles ou externe e, 3 ports ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niveau ou profondeur, alimentation externe ies, 1 port ISE, avec mesure de niv

Annexe F

Fiche - Visite bilan sur une STEU et ZRV

Visite bilan sur une STEU (Station de Traitement des Eaux Usées**) et ZRV** (Zone de Rejet Végétalisée)

Nom du site d'étude : Date : <u>Fiche numéro :</u>

	Entrée de la STEU	Sortie de la STEU	Sortie ZRV
Référence US :			
Distance			
US-rétrécissement (cm)			
Hauteur US-fond de l'ouvrage (mm)			
Hauteur eau mesurée (mm)			
Hauteur eau réelle (mm)			
Débit			
m³/s			
Volumes journalier			
m³/J			
Fréquence de prélèvement			
V journalier / Fréquence prélèvement			
V entre 2 impulsions			
Référence YSi :			
Départ prélèvement			
Nombre de prélève- ment			
Auteur : Maximilien NUEL	Fiche visite k	pilan STEU—V2	Date : 23/09/2015

Annexe G

Protocole de lavage de la verrerie

La manipulation des échantillons a nécessité l'utilisation de verreries de laboratoire. Celles-ci ont été préalablement nettoyées de ses utilisations ultérieures afin de prévenir toutes contaminations croisées. Les trois flacons contenus dans les préleveurs ont, eux aussi, subi le même protocole de lavage.

[84] et [104] recommandent tous deux des méthodologies de lavage. Une fois adaptées aux contraintes de fonctionnement des laboratoires, la méthodologie retenue s'articule autour de deux étapes, à savoir :

Première étape : Nettoyage des contenants

- rincer le matériel à l'eau potable;
- brosser énergiquement les surfaces à l'eau potable et avec du détergent (le détergent contient ni sel, ni chlorure car leur utilisation est incompatible si l'analyseur final est une chromatographie);
- laisser tremper 24 h;
- rincer le matériel à l'eau potable;
- brosser et rincer sous de l'eau pure.

Deuxième étape : Rinçage par solvants organiques

- laver à l'éthanol absolu;
- $-\,$ rincer à l'eau pure ;
- égoutter au minimum 24 h;
- mettre sous papier aluminium une fois sec.

L'utilisation de cette verrerie a été strictement restreinte à l'extraction des micro-polluants dans le cadre de ce projet de recherche.

Annexe H

Mesure des volumes et de boue

Le traitement de données détaillé précédemment nous a permis de connaitre, notamment, les volumes accessibles au fluide et d'en déduire les volumes morts. Cette déduction a été faite à partir des volumes d'eau estimés au moment de la mise en service de l'installation. Pour rendre compte de la réalité, nous avons effectué la mesure de la bathymétrie de la ZRV de Lutter. Nos réflexions ont été portées sur ce site en raison du :

- nombre important des mesures effectués;
- suivi des performances d'épuration que nous avons réalisé en parallèle;
- l'un des objectifs de ces mesures était de modéliser les régimes d'écoulement de Lutter afin de recréer les circulations hydrauliques internes. Par la suite, nous souhaitions coupler ce modèle avec les cinétiques de dégradation des médicaments. Ainsi nous aurions pu virtuellement optimiser la géométrie de l'ouvrage dans l'objectif d'accroitre les performances d'épuration.

Ce dernier point est toujours en cours de réalisation. Cependant, le relevé de la bathymétrie est détaillé ci-après.

Mesure de la bathymétrie : La conception de la ZRV de Lutter et l'évaluation des performances d'épuration ont conduit à une acquisition des variations du fond de la mare par une méthode non intrusive : utilisation d'une perche gradué et d'un bateau pneumatique. L'objectif était alors d'impacter le moins possible le fonctionnement de l'ouvrage.

La ZRV a été quadrillée avec une densité de point de mesure d'un point tous les mètres en longueur et en largeur. Des piquets ont été répartis sur le pourtour de la mare avec une distance entre les piquets d'un mètre (figure H.1 page 315). La mesure des variations du fond de la mare a été faite largeur après largeur le long de la corde tendue et via l'utilisation d'une perche graduée et d'un bateau pneumatique.

Les hauteurs d'eau furent acquises dans un premier temps en lisant les graduations, puis, dans un second temps, la hauteur de boue en enfonçant la perche jusqu'à la couche d'argile (reconnaissable par sa relative dureté).



Figure H.1 – Quadrillage de la ZRV de Lutter pour la mesure de la bathymétrie - M. NUEL 07/2016.

Les volumes d'eau et de boue ont été acquise ainsi que les variations de la hauteur du voile de boue.

Bibliographie

- [1] F. M. Aarestrup, Y. Agerso, P. Gerner-Smidt, M. Madsen, and L. B. Jensen. Comparison of antimicrobial resistance phenotypes and resistance genes in Enterococcus faecalis and Enterococcus faecium from humans in the community, broilers, and pigs in Denmark. *Diagnostic Microbiology and Infectious Disease*, 37(2):127–137, June 2000.
- [2] ACRO. Etude de la répartition de radionucléides artificiels émetteurs gamma entre une usine de dépollution et son milieu environnant : cas de la station d'épuration du District du Grand Caen, June 2000.
- [3] Vicenç Acuña, Daniel von Schiller, Maria Jesús García-Galán, Sara Rodríguez-Mozaz, Lluís Corominas, Mira Petrovic, Manel Poch, Damià Barceló, and Sergi Sabater. Occurrence and in-stream attenuation of wastewater-derived pharmaceuticals in Iberian rivers. Science of The Total Environment, 503–504 :133–141, January 2015.
- [4] Christelle Adam, Christophe Debayle, Damien Carel, and Isabelle Cavalié. Les produits radiopharmaceutiques dans les effluents hospitaliers et domestiques. *Environnement, Risques & Santé*, 5(4):254–260, July 2006.
- [5] AFB. Les zones de rejet végétalisées : repères scientifiques et recommandations pour la mise en œuvre. *Comprendre pour agir*, (25), February 2017.
- [6] Diana S. Aga, Randall Goldfish, and Pankaj Kulshrestha. Application of ELISA in determining the fate of tetracyclines in land-applied livestock wastes. *The Analyst*, 128(6):658, 2003.
- [7] Agence de l'Eau Rhin-Meuse. Les procédés d'épuration des petites collectivitées du bassin Rhin-Meuse. Technical report, Metz, July 2007.
- [8] Agence de l'Eau Rhin-Meuse. Zone de rejet végétalisée : Aménagement des milieux naturels en aval de station d'épuration. Agence de l'Eau Rhin-Meuse, 2011.
- [9] G. W. Aherne, J. English, and V. Marks. The role of immunoassay in the analysis of microcontaminants in water samples. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 9(1):79–83, February 1985.
- [10] Christos S. Akratos, John NE Papaspyros, and Vassilios A. Tsihrintzis. Total nitrogen and ammonia removal prediction in horizontal subsurface flow constructed wetlands : use of artificial neural networks and development of a design equation. *Bioresource technology*, 100(2):586–596, 2009.
- [11] Zümriye Aksu. Application of biosorption for the removal of organic pollutants : a review. Process Biochemistry, 40(3–4) :997–1026, March 2005.
- [12] A. Al-Ahmad, F. D. Daschner, and K. Kümmerer. Biodegradability of Cefotiam, Ciprofloxacin, Meropenem, Penicillin G, and Sulfamethoxazole and Inhibition of Waste Water Bacteria. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 37(2) :158–163, 1999.
- [13] António Albuquerque, J. Oliveira, S. Semitela, and L. Amaral. Influence of bed media characteristics on ammonia and nitrate removal in shallow horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Bioresource technology*, 100(24) :6269–6277, 2009.
- [14] Y. Allen, P. Matthiessen, A. P. Scott, S. Haworth, St Feist, and J. E. Thain. The extent of oestrogenic contamination in the UK estuarine and marine environments—further surveys of flounder. *Science of the Total Environment*, 233(1):5–20, 1999.
- [15] Yvonne Allen, Alexander P. Scott, Peter Matthiessen, Sarah Haworth, John E. Thain, and Steve Feist. Survey of estrogenic activity in United Kingdom estuarine and coastal waters and its effects on gonadal development of the flounder Platichthys flesus. *Environmental Toxicology* and Chemistry, 18(8) :1791–1800, 1999.

- [16] Roberto Andreozzi, Marotta Raffaele, and Paxéus Nicklas. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50(10) :1319–1330, March 2003.
- [17] ANSM. Analyse des ventes de médicaments en France en 2013. Technical report, June 2014.
- [18] Jayaprakash Aravindakshan, Valérie Paquet, Mary Gregory, Julie Dufresne, Michel Fournier, David J. Marcogliese, and Daniel G. Cyr. Consequences of xenoestrogen exposure on male reproductive function in spottail shiners (Notropis hudsonius). *Toxicological sciences*, 78(1):156– 165, 2004.
- [19] C. A. Arias, M. Del Bubba, and Hans Brix. Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds. *Water research*, 35(5) :1159–1168, 2001.
- [20] Hiroshi Ashihara and Alan Crozier. Biosynthesis and Metabolism of Caffeine and Related Purine Alkaloids in Plants. Advances in Botanical Research, 30:117–205, January 1999.
- [21] D. Ashton, M. Hilton, and K. V. Thomas. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of The Total Environment*, 333(1–3):167–184, October 2004.
- [22] N.J. Ayscough, J. Fawell, G Franklin, and W. Young. Review of human pharmaceuticals in the environment - Publications - GOV.UK. Technical report, 2000.
- [23] A. O. Babatunde and Y. Q. Zhao. Two strategies for improving animal farm wastewater treatment in reed beds. *Environmental technology*, 31(12):1343–1348, 2010.
- [24] F Bager, M Madsen, J Christensen, and F. M Aarestrup. Avoparcin used as a growth promoter is associated with the occurrence of vancomycin-resistant Enterococcus faecium on Danish poultry and pig farms. *Preventive Veterinary Medicine*, 31(1):95–112, July 1997.
- [25] Claus Bahlmann, Bernard Haasdonk, and Hans Burkhardt. Online handwriting recognition with support vector machines-a kernel approach. In Frontiers in handwriting recognition, 2002. proceedings. eighth international workshop on, pages 49–54. IEEE, 2002.
- [26] Patrick Balaguer, Fabienne François, Franck Comunale, Hélène Fenet, Anne-Marie Boussioux, Michel Pons, Jean-Claude Nicolas, and Claude Casellas. Reporter cell lines to study the estrogenic effects of xenoestrogens. *Science of The Total Environment*, 233(1–3):47–56, August 1999.
- [27] Kimberlee K. Barnes, Scott C. Christenson, Dana W. Kolpin, Michael J. Focazio, Edward T. Furlong, Steven D. Zaugg, Michael T. Meyer, and Larry B. Barber. Pharmaceuticals and Other Organic Waste Water Contaminants Within a Leachate Plume Downgradient of a Municipal Landfill. Ground Water Monitoring & Remediation, 24(2) :119–126, May 2004.
- [28] Chiara Baronti, Roberta Curini, Giuseppe D'Ascenzo, Antonio Di Corcia, Alessandra Gentili, and Roberto Samperi. Monitoring Natural and Synthetic Estrogens at Activated Sludge Sewage Treatment Plants and in a Receiving River Water. *Environmental Science & Technology*, 34(24):5059–5066, December 2000.
- [29] Angela L. Batt, Mitch S. Kostich, and James M. Lazorchak. Analysis of Ecologically Relevant Pharmaceuticals in Wastewater and Surface Water Using Selective Solid-Phase Extraction and UPLC-MS/MS. Analytical Chemistry, 80(13) :5021–5030, July 2008.
- [30] Chr Baus. Vorkommen von iodierten Röntgenkontrastmitteln und ihr Verhalten bei der Trinkwasseraufbereitung. Proceedings of the DVGW technology centre for water. Karlsruhe, Germany, 18:13–30, 2002.
- [31] H. Behrens, U. Beims, H. Dieter, G. Dietze, T. Eikmann, T. Grummt, H. Hanisch, H. Henseling, W. Käß, H. Kerndorff, C. Leibundgut, U. Müller-Wegener, I. Rönnefahrt, B. Scharenberg, R. Schleyer, W. Schloz, and F. Tilkes. Toxicological and ecotoxicological assessment of water tracers. *Hydrogeology Journal*, 9(3) :321–325, February 2014.
- [32] A. C Belfroid, A Van der Horst, A. D Vethaak, A. J Schäfer, G. B. J Rijs, J Wegener, and W. P Cofino. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands. *Science of The Total Environment*, 225(1–2) :101–108, January 1999.
- [33] David Bendz, Nicklas A. Paxéus, Timothy R. Ginn, and Frank J. Loge. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study : Höje River in Sweden. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3) :195–204, July 2005.

- [34] Laurence Berthod, Gary Roberts, David C. Whitley, Alan Sharpe, and Graham A. Mills. A solidphase extraction method for rapidly determining the adsorption coefficient of pharmaceuticals in sewage sludge. *Water Research*, 67 :292–298, December 2014.
- [35] Michele Bisson, Marie Pierre Strub, Claude Ferrieres, and Didier Gabarda-Oliva. Characterization by both analytical and genotoxicological approaches of the gas effluents and clinkers produced by a specific incinerator for infectious wastes during the incineration of cytostatic drugs. *Toxicology Letters*, 172, Supplement :S112–S113, October 2007.
- [36] Michèle Bisson, Michel Rose, Roland Dujardin, Martine Gadedieu, Sylvain Bailleul, Claudine Villey, D. Gabarda, and Claude Lambre. Quantitative analysis of antineoplastic drug residues in emanations from incineration at 850 celcius degrees. In European Respiratory Society Annual Congress 1996, Stockholm, Sweden, September 1996.
- [37] Jonathan P. Bound, Katerina Kitsou, and Nikolaos Voulvoulis. Household disposal of pharmacentricals and perception of risk to the environment. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 21(3):301–307, May 2006.
- [38] A. B. A. Boxall, L. A. Fogg, D. J. Baird, C. Lewis, T. C. Telfer, D. Kolpin, A. Gravell, E. Pemberton, and T. Boucard. Targeted monitoring study for veterinary medicines in the environment. *Science Report : SC030183/SR*, 2006.
- [39] Alistair B. A. Boxall, Paul Blackwell, Romina Cavallo, Paul Kay, and Johannes Tolls. The sorption and transport of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicology Letters*, 131(1–2):19– 28, May 2002.
- [40] V. Branchereau, N. Fauchon, and S. Thibert. Perturbateurs endocriniens et résidus médicamenteux dans les rivières d'Île-de-Françe. TSM. Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural, (12) :69–79, 2006.
- [41] Magnus Breitholtz, Maria Näslund, Daniel Str\a ae, Hans Borg, Roman Grabic, and Jerker Fick. An evaluation of free water surface wetlands as tertiary sewage water treatment of micropollutants. *Ecotoxicology and environmental safety*, 78:63–71, 2012.
- [42] J. V. Brian and J. P. Sumpter. Mixtures of Chemicals in Water : Implications of chemical legislation and environmental policy. 2007.
- [43] Hans Brix. Functions of macrophytes in constructed wetlands. Water Science and Technology, 29(4):71–78, 1994.
- [44] Hans Brix. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? Water Science and Technology, 35(5):11–17, 1997.
- [45] Hans Brix. Plants used in constructed wetlands and their functions. Proceedings of the 1st International Seminar on the Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands, Lisboa, Portugal, 810 :81109, 2003.
- [46] Kathryn D. Brown, Jerzy Kulis, Bruce Thomson, Timothy H. Chapman, and Douglas B. Mawhinney. Occurrence of antibiotics in hospital, residential, and dairy effluent, municipal wastewater, and the Rio Grande in New Mexico. *Science of The Total Environment*, 366(2–3):772–783, August 2006.
- [47] Guy L. Brun, Marc Bernier, René Losier, Ken Doe, Paula Jackman, and Hing-Biu Lee. Pharmaceutically active compounds in Atlantic Canadian sewage treatment plant effluents and receiving waters, and potential for environmental effects as measured by acute and chronic Aquatic Toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25(8) :2163–2176, August 2006.
- [48] Hélène Budzinski and Anne Togola. Présence des résidus de médicaments dans les différents compartiments du milieu aquatique. Environnement, Risques & Santé, 5(4):248–253, July 2006.
- [49] M. J. Martínez Bueno, M. J. Gomez, S. Herrera, M. D. Hernando, A. Agüera, and A. R. Fernández-Alba. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain : Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, 164 :267–273, May 2012.
- [50] JoAnn Burkholder, Bob Libra, Peter Weyer, Susan Heathcote, Dana Kolpin, Peter S. Thome, and Michael Wichman. Impacts of Waste from Concentrated Animal Feeding Operations on Water Quality. *Environmental Health Perspectives*, 115(2):308–312, 2007.
- [51] Hans-Rudolf Buser, Markus D. Müller, and Norbert Theobald. Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science & Technology*, 32(1):188–192, January 1998.

- [52] Hans-Rudolf Buser, Thomas Poiger, and Markus D. Müller. Occurrence and Fate of the Pharmacentrical Drug diclofenac in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 32(22):3449– 3456, November 1998.
- [53] Hans-Rudolf Buser, Thomas Poiger, and Markus D. Müller. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater. *Environmental Science & Technology*, 33(15):2529–2535, August 1999.
- [54] P. M. Buszka, D. J. Yeskis, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, and M. T. Meyer. Waste-Indicator and Pharmaceutical Compounds in Landfill-Leachate-Affected Ground Water near Elkhart, Indiana, 2000–2002. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 82(6):653–659, March 2009.
- [55] Felipe C. Cabello. Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture : a growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology*, 8(7) :1137– 1144, July 2006.
- [56] D. Camacho-Muñoz, J. Martín, J. L. Santos, I. Aparicio, and E. Alonso. Effectiveness of conventional and low-cost wastewater treatments in the removal of pharmaceutically active compounds. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(5):2611–2621, 2012.
- [57] Marta Carballa, Francisco Omil, Juan M Lema, Maria Llompart, Carmen Garcia-Jares, Isaac Rodriguez, Mariano Gómez, and Thomas Ternes. Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. Water Research, 38(12):2918–2926, July 2004.
- [58] Maëlle Cargouet, Daniel Perdiz, Asmaa Mouatassim-Souali, Sara Tamisier-Karolak, and Yves Levi. Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area (France). Science of The Total Environment, 324(1–3):55–66, May 2004.
- [59] Carlson K, Yang S, Cha JM, Doesken K, and Davis J. Antibiotics in animal waste lagoons and manure stockpiles. 24(3), 2004.
- [60] Aracelly Caselles-Osorio and Joan García. Impact of different feeding strategies and plant presence on the performance of shallow horizontal subsurface-flow constructed wetlands. *Science of the total Environment*, 378(3):253–262, 2007.
- [61] L. Castillo, A. Maitrot, J.-F. Mougel, D. du Pasquier, and G. F. Lemkine. Développement d'un outil de suivi sur site de l'effet perturbateur endocrinien potentiellement induit par les rejets de station d'épuration. *Techniques Sciences Méthodes*, (10) :20–31, 2015.
- [62] J. C. Chee-Sanford, R. I. Aminov, I. J. Krapac, N. Garrigues-Jeanjean, and R. I. Mackie. Occurrence and Diversity of Tetracycline Resistance Genes in Lagoons and Groundwater Underlying Two Swine Production Facilities. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(4) :1494–1502, April 2001.
- [63] Yi Chen, Yue Wen, Jing Cheng, ChongHua Xue, Dianhai Yang, and Qi Zhou. Effects of dissolved oxygen on extracellular enzymes activities and transformation of carbon sources from plant biomass : implications for denitrification in constructed wetlands. *Bioresource technology*, 102(3) :2433–2440, 2011.
- [64] Yong Chen, Kai Zhang, and Yuegang Zuo. Direct and indirect photodegradation of estril in the presence of humic acid, nitrate and iron complexes in water solutions. *Science of The Total Environment*, 463–464 :802–809, October 2013.
- [65] H. L. H. Chong, P. S. Chia, and M. N. Ahmad. The adsorption of heavy metal by Bornean oil palm shell and its potential application as constructed wetland media. *Bioresource technology*, 130 :181–186, 2013.
- [66] J. M. Choubert. Mécanismes d'élimination et possibilités d'amélioration des rendements. 2014.
- [67] JM CHOUBERT. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées. 2011.
- [68] E. Christoffels, F. M. Mertens, T. Kistemann, and C. Schreiber. Retention of pharmaceutical residues and microorganisms at the Altendorf retention soil filter. *Water Science and Technology*, 70(9) :1503–1509, November 2014.
- [69] M. Clara, B. Strenn, O. Gans, E. Martinez, N. Kreuzinger, and H. Kroiss. Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39(19):4797–4807, November 2005.
- [70] F. L. Comeau, G. L. Brun, C. Surette, and R. Losier. Measuring acidic and neutral pharmaceuticals in surface waters by GC-MS and HPLC-MS analysis. In *Proceedings*, 31th Annual aquatic Toxicity Workshop, Charlottetown, PE, Canada, pages 24–27, 2004.

- [71] Jeremy L. Conkle, Charisma Lattao, John R. White, and Robert L. Cook. Competitive sorption and desorption behavior for three fluoroquinolone antibiotics in a wastewater treatment wetland soil. *Chemosphere*, 80(11) :1353–1359, 2010.
- [72] Kathleen E. Conn, Kathryn S. Lowe, Jörg E. Drewes, Christiane Hoppe-Jones, and Maria B. Tucholke. Occurrence of Pharmaceuticals and Consumer Product Chemicals in Raw Wastewater and Septic Tank Effluent from Single-Family Homes. *Environmental Engineering Science*, 27(4):347–356, April 2010.
- [73] Conseil général du Morbihan. Étude 2008 Filtres plantés de roseaux. Technical report, Conseil général du Morbihan, April 2009.
- [74] William J. Cooper, Rod G. Zika, Robert G. Petasne, and Anne M. Fischer. Sunlight-induced photochemistry of humic substances in natural waters : major reactive species. Aquatic Humic Substances : Influence on Fate and Treatment of Pollutants. American Chemical Society, Washington DC. 1989. p 333-362, 6 fig, 5 tab, 136 ref., 1989.
- [75] Lihua Cui, Ying Ouyang, Qian Lou, Fengle Yang, Ying Chen, Wenling Zhu, and Shiming Luo. Removal of nutrients from wastewater with Canna indica L. under different vertical-flow constructed wetland conditions. *Ecological Engineering*, 36(8):1083–1088, 2010.
- [76] CYCLAMED. Chiffres de collecte des MNU, 2015.
- [77] Brigida D'Abrosca, Antonio Fiorentino, Angelina Izzo, Giuseppe Cefarelli, Maria Teresa Pascarella, Piera Uzzo, and Pietro Monaco. Phytotoxicity evaluation of five pharmaceutical pollutants detected in surface water on germination and growth of cultivated and spontaneous plants. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 43(3):285–294, 2008.
- [78] A. Dan, Yang Yang, Yu-nv Dai, Chun-xing Chen, Su-yu Wang, and Ran Tao. Removal and factors influencing removal of sulfonamides and trimethoprim from domestic sewage in constructed wetlands. *Bioresource technology*, 146 :363–370, 2013.
- [79] Dana Kolpin, Edwar Furlong, Michael Meyer, Michael Thurman, Steven Zaugg, Larry Barber, and Herbert Buxton. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000 : A National Reconnaissance. (36) :1202–1211, 2002.
- [80] C. G Daughton. Emerging pollutants, and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry : pharmaceuticals in the environment. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 12(10) :1067–1076, October 2001.
- [81] C G Daughton and T A Ternes. Pharmaceuticals and personal care products in the environment : agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives*, 107(Suppl 6) :907–938, December 1999.
- [82] David Sedlak and Karen Pinkston. Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. Journal of Contemporary Water Research & Education, 2011.
- [83] Agence de l'Eau Rhin-Meuse. Guide méthodologique pour l'assainissement des agglomérations de moins de 2000 équivalents-habitants. 2010.
- [84] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales. Technical report, Quebec, July 2008.
- [85] G. A. Di Luca, M. A. Maine, M. M. Mufarrege, H. R. Hadad, G. C. Sánchez, and C. A. Bonetto. Metal retention and distribution in the sediment of a constructed wetland for industrial wastewater treatment. *Ecological Engineering*, 37(9) :1267–1275, 2011.
- [86] M. Silvia Diaz-Cruz and Damià Barceló. Trace organic chemicals contamination in ground water recharge. *Chemosphere*, 72(3):333–342, June 2008.
- [87] Forrest E. Dierberg, John J. Juston, Thomas A. DeBusk, Kathy Pietro, and Binhe Gu. Relationship between hydraulic efficiency and phosphorus removal in a submerged aquatic vegetationdominated treatment wetland. *Ecological Engineering*, 25(1):9–23, July 2005.
- [88] A. V. Dordio, Maria Belo, D. Martins Teixeira, AJ Palace Carvalho, C. M. B. Dias, Yolanda Picó, and Ana Paula Pinto. Evaluation of carbamazepine uptake and metabolization by Typha spp., a plant with potential use in phytotreatment. *Bioresource technology*, 102(17):7827–7834, 2011.
- [89] A. V. Dordio and A. J. P. Carvalho. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253 :272–292, May 2013.

- [90] Ana Dordio, AJ Palace Carvalho, Dora Martins Teixeira, Cristina Barrocas Dias, and Ana Paula Pinto. Removal of pharmaceuticals in microcosm constructed wetlands using Typha spp. and LECA. *Bioresource technology*, 101(3) :886–892, 2010.
- [91] Ana Dordio, José Pinto, Cristina Barrocas Dias, Ana Paula Pinto, Alfredo J. Palace Carvalho, and Dora Martins Teixeira. Atenolol removal in microcosm constructed wetlands. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 89(8-12):835–848, July 2009.
- [92] Ana V. Dordio, Cátia Duarte, Margarida Barreiros, AJ Palace Carvalho, A. P. Pinto, and Cristina Teixeira da Costa. Toxicity and removal efficiency of pharmaceutical metabolite clofibric acid by Typha spp.–Potential use for phytoremediation? *Bioresource technology*, 100(3) :1156– 1161, 2009.
- [93] William M. Draper and Donald G. Crosby. The photochemical generation of hydrogen peroxide in natural waters. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 12(1):121–126, 1983.
- [94] J. E. Drewes, T. Heberer, and K. Reddersen. Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse. Water Science and Technology, 46(3):73–80, August 2002.
- [95] Jörg E. Drewes. Ground Water Replenishment with Recycled Water—Water Quality Improvements during Managed Aquifer Recharge. Ground Water, 47(4):502–505, July 2009.
- [96] Kathleen A. Dwire, J. Boone Kauffman, and John E. Baham. Plant species distribution in relation to water-table depth and soil redox potential in montane riparian meadows. Wetlands, 26(1):131–146, March 2006.
- [97] Trine Eggen, Monika Moeder, and Augustine Arukwe. Municipal landfill leachates : A significant source for new and emerging pollutants. *Science of The Total Environment*, 408(21):5147–5157, October 2010.
- [98] Françoise Elbaz-Poulichet, Jean-Luc Seidel, and Clara Othoniel. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. Water Research, 36(4):1102– 1105, February 2002.
- [99] Philipp Emnet, Sally Gaw, Grant Northcott, Bryan Storey, and Lisa Graham. Personal care products and steroid hormones in the Antarctic coastal environment associated with two Antarctic research stations, McMurdo Station and Scott Base. *Environmental Research*, 136:331–342, January 2015.
- [100] EPNAC. Constat sur les zones de rejet végétalisées. February 2011.
- [101] EPNAC. Role des vegetaux dans le traitement des eaux usees. 2014.
- [102] EPNAC. Classification des Zones de Rejet Végétalisées. Technical report, ONEMA, July 2015.
- [103] Parlement Européen. Directive 2013/60/UE du parlement Européen et du Conseil du 12/08/2013, August 2013.
- [104] Franck EYMERY, Jean-Marc CHOUBERT, B. Lepot, J. Gasperi, J. Lachenal, and M. Coquery. Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropolluants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel. *Guide technique AQUAREF*, 85, 2011.
- [105] F Mitteault and B Vallet. Arrêté du 21 juillet 2015 relatif aux systèmes d'assainissement collectif et aux installations d'assainissement non collectif, à l'exception des installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO5 | Legifrance, July 2015.
- [106] Ralf Falter and Rolf-Dieter Wilken. Determination of carboplatinum and cisplatinum by interfacing HPLC with ICP-MS using ultrasonic nebulisation. Science of The Total Environment, 225(1-2):167-176, January 1999.
- [107] Marcos Faundez-Zanuy. On-line signature recognition based on VQ-DTW. Pattern Recognition, 40(3) :981–992, 2007.
- [108] Office fédéral de l'environnement. État des cours d'eau suisses. Résultats de l'Observation nationale de la qualité des eaux de surface (NAWA) 2011–2014. 2014.
- [109] Dirk F. Feldmann, Sebastian Zuehlke, and Thomas Heberer. Occurrence, fate and assessment of polar metamizole (dipyrone) residues in hospital and municipal wastewater. *Chemosphere*, 71(9):1754–1764, April 2008.
- [110] Ewa Felis, Adam Sochacki, and Sylwia Magiera. Degradation of benzotriazole and benzothiazole in treatment wetlands and by artificial sunlight. *Water Research*, 104:441–448, November 2016.
- [111] Hélène Fenet, Elena Gomez, Marie Leclerc, and Claude Casellas. Devenir des médicaments dans l'environnement. Environnement, Risques & Santé, 5(4):243–247, July 2006.
- [112] Karl Fent, Anna A. Weston, and Daniel Caminada. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. Aquatic Toxicology, 76(2) :122–159, February 2006.
- [113] Amy L. Filby, Teresa Neuparth, Karen L. Thorpe, Richard Owen, Tamara S. Galloway, and Charles R. Tyler. Health impacts of estrogens in the environment, considering complex mixture effects. *Environmental health perspectives*, pages 1704–1710, 2007.
- [114] Jennifer L. Flippin, Duane Huggett, and Christy M. Foran. Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, Oryzias latipes. Aquatic Toxicology, 81(1):73–78, 2007.
- [115] L. C. Folmar, N. D. Denslow, K. Kroll, E. F. Orlando, J. Enblom, J. Marcino, C. Metcalfe, and L. J. Guillette Jr. Altered serum sex steroids and vitellogenin induction in walleye (Stizostedion vitreum) collected near a metropolitan sewage treatment plant. Archives of Environmental contamination and Toxicology, 40(3) :392–398, 2001.
- [116] Leroy C. Folmar, Nancy D. Denslow, Vijayasri Rao, Marjorie Chow, D. Andrew Crain, Jack Enblom, Joseph Marcino, and Louis J. Guillette Jr. Vitellogenin induction and reduced serum testosterone concentrations in feral male carp (Cyprinus carpio) captured near a major metropolitan sewage treatment plant. *Environmental Health Perspectives*, 104(10) :1096, 1996.
- [117] P. P. Fong. Zebra Mussel Spawning Is Induced in Low Concentrations of Putative Serotonin Reuptake Inhibitors. *The Biological Bulletin*, 194(2) :143–149, April 1998.
- [118] Peter P. Fong, Peter T. Huminski, and Lynette M. D'Urso. Induction and potentiation of parturition in fingernail clams (Sphaerium striatinum) by selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs). Journal of Experimental Zoology, 280(3):260–264, February 1998.
- [119] Lorien J. Fono and David L. Sedlak. Use of the chiral pharmaceutical propranolol to identify sewage discharges into surface waters. *Environmental science & technology*, 39(23) :9244–9252, 2005.
- [120] Sandro Froehner, Willian Piccioni, Karina Scurupa Machado, and Miguel Mansur Aisse. Removal capacity of caffeine, hormones, and bisphenol by aerobic and anaerobic sewage treatment. Water, Air, & Soil Pollution, 216(1-4):463-471, 2011.
- [121] Zhiwei Gan, Hongwen Sun, Ruonan Wang, Hongwei Hu, Pengfei Zhang, and Xinhao Ren. Transformation of acesulfame in water under natural sunlight : joint effect of photolysis and biodegradation. Water research, 64 :113–122, 2014.
- [122] Joan Garcia, Paula Aguirre, Jesús Barragan, Rafael Mujeriego, Victor Matamoros, and Josep M. Bayona. Effect of key design parameters on the efficiency of horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 25(4):405–418, 2005.
- [123] Joan Garcia, Paula Aguirre, Rafael Mujeriego, Yuming Huang, Laura Ortiz, and Josep M. Bayona. Initial contaminant removal performance factors in horizontal flow reed beds used for treating urban wastewater. *Water research*, 38(7) :1669–1678, 2004.
- [124] J. Garric and B. Ferrari. Les substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques : présence, comportement et impact. TSM. Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural, (11) :47–58, 2004.
- [125] St Gartiser, L Brinker, T Erbe, K Kummerer, and R Willmund. Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. Acta hydrochimica et Hydrobiologica, 24(2) :90–97, 1996.
- [126] Anke Göbel, Christa S. McArdell, Adriano Joss, Hansruedi Siegrist, and Walter Giger. Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment*, 372(2–3) :361–371, January 2007.
- [127] Jens Gercken and Holmer Sordyl. Intersex in feral marine and freshwater fish from northeastern Germany. Marine environmental research, 54(3):651–655, 2002.
- [128] Susan T. Glassmeyer, Edward T. Furlong, Dana W. Kolpin, Jeffery D. Cahill, Steven D. Zaugg, Stephen L. Werner, Michael T. Meyer, and David D. Kryak. Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater discharges : Potential for Use as indicators of Human Fecal Contamination. *Environmental Science & Technology*, 39(14) :5157–5169, July 2005.
- [129] M. J. Gómez, M. J. Martínez Bueno, S. Lacorte, A. R. Fernández-Alba, and A. Agüera. Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, 66(6) :993–1002, January 2007.

- [130] M. José Gómez, Mira Petrović, Amadeo R. Fernández-Alba, and Damià Barceló. Determination of pharmaceuticals of various therapeutic classes by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis in hospital effluent wastewaters. *Journal* of Chromatography A, 1114(2):224–233, May 2006.
- [131] Emily Godfrey, William W. Woessner, and Mark J. Benotti. Pharmaceuticals in On-Site Sewage Effluent and Ground Water, Western Montana. *Ground Water*, 45(3):263–271, May 2007.
- [132] Jared V. Goldstone and Bettina M. Voelker. Chemistry of superoxide radical in seawater : CDOM associated sink of superoxide in coastal waters. *Environmental science & technology*, 34(6):1043–1048, 2000.
- [133] Eva M. Golet, Alfredo C. Alder, Andreas Hartmann, Thomas A. Ternes, and Walter Giger. Trace Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Urban Wastewater by Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography with Fluorescence Detection. *Analytical Chemistry*, 73(15):3632–3638, August 2001.
- [134] Eva M. Golet, Adrian Strehler, Alfredo C. Alder, and Walter Giger. Determination of Fluoroquinolone Antibacterial Agents in Sewage Sludge and Sludge-Treated Soil Using Accelerated Solvent Extraction Followed by Solid-Phase Extraction. *Analytical Chemistry*, 74(21):5455– 5462, November 2002.
- [135] Eva M. Golet, Irene Xifra, Hansruedi Siegrist, Alfredo C. Alder, and Walter Giger. Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil. *Environmental Science & Technology*, 37(15):3243–3249, August 2003.
- [136] Rachel L. Gomes, Hannah E. Deacon, Ka M. Lai, Jason W. Birkett, Mark D. Scrimshaw, and John N. Lester. An assessment of the bioaccumulation of estrone in Daphnia magna. *Environ*mental Toxicology and Chemistry, 23(1):105–108, 2004.
- [137] M. Greenaway and A. Woolley. Changes in plant biomass and nutrient removal over 3 years in a constructed wetland in Cairns, Australia. Water Science and Technology, 44(11-12):303–310, 2001.
- [138] Greiner P and Ronnefahrt I. Management of Environmental Risks in the Life Cycle of Pharmaceuticals. European Conference on Human and Veterinary, April 2002.
- [139] Paola Grenni, Luisa Patrolecco, Nicoletta Ademollo, Martina Di Lenola, and Anna Barra Caracciolo. Capability of the natural microbial community in a river water ecosystem to degrade the drug naproxen. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(23) :13470–13479, December 2014.
- [140] Meritxell Gros, Mira Petrović, and Damiá Barceló. Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters. *Talanta*, 70(4):678–690, November 2006.
- [141] Meritxell Gros, Mira Petrović, and Damià Barceló. Tracing Pharmaceutical Residues of Different Therapeutic Classes in Environmental Waters by Using Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Automated Library Searching. Analytical Chemistry, 81(3):898–912, February 2009.
- [142] Groupe de travail EPNAC Atelier ZRV Analyse réglementaire des ZRV. Analyse réglementaires des Zones de Rejet Végétalisées. Technical report, ONEMA, November 2013.
- [143] M Grung, S Eldbjørg, M.M. Heimstad, M Schlabach, A. Svenson, K Thomas, and A Woldegiorgis. Human and Veterinary Pharmaceuticals, Narcotics, and Personal Care Products in the Environment. Technical report, SFT, 2007.
- [144] Robert Gurke, Julia Rossmann, Sara Schubert, Tobias Sandmann, Martin Rößler, Reinhard Oertel, and Joachim Fauler. Development of a SPE-HPLC–MS/MS method for the determination of most prescribed pharmaceuticals and related metabolites in urban sewage samples. *Journal* of Chromatography B, 990:23–30, May 2015.
- [145] Bradley J Haack and Robert E Andrews Jr. Isolation of Tn916-like conjugal elements from swine lot effluent. *Canadian Journal of Microbiology*, 46(6):542–549, June 2000.
- [146] Werner R. Haag and Juerg Hoigne. Singlet oxygen in surface waters. 3. Photochemical formation and steady-state concentrations in various types of waters. *Environmental science & technology*, 20(4):341–348, 1986.

- [147] Raimund Haberl, Stefano Grego, Günter Langergraber, Robert H. Kadlec, Anna-Rita Cicalini, Susete Martins Dias, Julio M. Novais, Sylvie Aubert, Andre Gerth, Hartmut Thomas, and Anja Hebner. Constructed wetlands for the treatment of organic pollutants. *Journal of Soils and Sediments*, 3(2):109–124, June 2003.
- [148] Ellen Z. Harrison, Summer Rayne Oakes, Matthew Hysell, and Anthony Hay. Organic chemicals in sewage sludges. Science of The Total Environment, 367(2–3):481–497, August 2006.
- [149] J. C. Harshbarger, M. J. Coffey, and M. Y. Young. Intersexes in Mississippi river shovelnose sturgeon sampled below Saint Louis, Missouri, USA. *Marine environmental research*, 50(1):247– 250, 2000.
- [150] A. Hartmann, E. M. Golet, S. Gartiser, A. C. Alder, T. Koller, and R. M. Widmer. Primary DNA Damage But Not Mutagenicity Correlates with Ciprofloxacin Concentrations in German Hospital Wastewaters. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 36(2):115– 119, 1999.
- [151] Amin HASSANIN, Sachi KUWAHARA, Yasuhiro TSUKAMOTO, Kazushige OGAWA, Kazuya HIRAMATSU, and Fumihiko SASAKI. Gonadosomatic index and testis morphology of common carp (Cyprinus carpio) in rivers contaminated with estrogenic chemicals. *Journal of veterinary medical science*, 64(10) :921–926, 2002.
- [152] K. Haya, L. E. Burridge, I. M. Davies, and A. Ervik. A Review and Assessment of Environmental Risk of Chemicals Used for the Treatment of Sea Lice Infestations of Cultured Salmon. In Barry T. Hargrave, editor, *Environmental Effects of Marine Finfish Aquaculture*, number 5M in Handbook of Environmental Chemistry, pages 305–340. Springer Berlin Heidelberg, 2005. DOI : 10.1007/b136016.
- [153] Thomas R. Headley and Robert H. Kadlec. Conducting hydraulic tracer studies of constructed wetlands : a practical guide. *Ecohydrology & hydrobiology*, 7(3) :269–282, 2007.
- [154] T Heberer and D Feldmann. Corrigendum to "Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents—Modeling versus measurements" [J. Hazard. Mater. 122 (2005) 211]. Journal of Hazardous Materials, 127(1-3) :249–249, December 2005.
- [155] Th Heberer, U. Dünnbier, Ch Reilich, and H.-J. Stan. Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant. *Fresenius Environmental Bulletin*, 6(7):438–443, 1997.
- [156] Th Heberer and H.-J. Stan. Determination of Clofibric Acid and N-(Phenylsulfonyl)-Sarcosine in Sewage, River and Drinking Water. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 67(1-4) :113–124, June 1997.
- [157] Thomas Heberer. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131(1–2) :5–17, May 2002.
- [158] Thomas Heberer. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. Journal of Hydrology, 266(3–4) :175–189, September 2002.
- [159] Thomas Heberer and Dirk Feldmann. Contribution of effluents from hospitals and private households to the total loads of diclofenac and carbamazepine in municipal sewage effluents—modeling versus measurements. *Journal of Hazardous Materials*, 122(3) :211–218, July 2005.
- [160] Markus Hecker, Charles R. Tyler, Mervée Hoffmann, Sue Maddix, and Ludwig Karbe. Plasma biomarkers in fish provide evidence for endocrine modulation in the Elbe River, Germany. *Environmental science & technology*, 36(11):2311–2321, 2002.
- [161] Lars H. Heckmann, Richard Connon, Helen L. Hooper, Steve Maund, Thomas H. Hutchinson, Richard M. Sibly, and Amanda Callaghan. Molecular and population stress responses of Daphnia magna exposed to ibuprofen. *PNAS*, 98 :7700–7705, 2005.
- [162] Halvor Hektoen, John Arthur Berge, Victor Hormazabal, and Magne Yndestad. Persistence of antibacterial agents in marine sediments. Aquaculture, 133(3) :175–184, June 1995.
- [163] M. D. Hernando, M. Mezcua, A. R. Fernández-Alba, and D. Barceló. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69(2):334–342, April 2006.
- [164] M. Hijosa-Valsero, V. Matamoros, R. Sidrach-Cardona, A. Pedescoll, J. Martín-Villacorta, J. García, J. M. Bayona, and E. Bécares. Influence of design, physico-chemical and environmental parameters on pharmaceuticals and fragrances removal by constructed wetlands. *Water Science & Technology*, 63(11) :2527, June 2011.

- [165] María Hijosa-Valsero, Víctor Matamoros, Ricardo Sidrach-Cardona, Javier Martín-Villacorta, Eloy Bécares, and Josep M. Bayona. Comprehensive assessment of the design configuration of constructed wetlands for the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters. Water Research, 44(12):3669–3678, June 2010.
- [166] Maria Hijosa-Valsero, Victor Matamoros, Anna Pedescoll, Javier Martin-Villacorta, Eloy Becares, Joan Garcia, and Josep M. Bayona. Evaluation of primary treatment and loading regimes in the removal of pharmaceuticals and personal care products from urban wastewaters by subsurface-flow constructed wetlands. *International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*, 91(7-8) :632–653, 2011.
- [167] Martin J Hilton and Kevin V Thomas. Determination of selected human pharmaceutical compounds in effluent and surface water samples by high-performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1015(1–2):129–141, October 2003.
- [168] Roman Hirsch, Thomas Ternes, Klaus Haberer, and Karl-Ludwig Kratz. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. Science of The Total Environment, 225(1-2) :109–118, January 1999.
- [169] Jeff F. Holland, Jay F. Martin, Timothy Granata, Virginie Bouchard, Martin Quigley, and Larry Brown. Effects of wetland depth and flow rate on residence time distribution characteristics. *Ecological Engineering*, 23(3):189–203, November 2004.
- [170] Corine J. Houtman, Rob ten Broek, Kevin de Jong, Bart Pieterse, and Jan Kroesbergen. A multicomponent snapshot of pharmaceuticals and pesticides in the river Meuse basin : A snapshot of pharmaceuticals and pesticides in the Meuse. *Environmental Toxicology and Chemistry*, pages n/a-n/a, September 2013.
- [171] J. Huang, R. B. Reneau, and C. Hagedorn. Nitrogen removal in constructed wetlands employed to treat domestic wastewater. *Water Research*, 34(9) :2582–2588, 2000.
- [172] Xu Huang, Chaoxiang Liu, Zhen Wang, Chunfang Gao, Gefu Zhu, and Lin Liu. The Effects of Different Substrates on Ammonium Removal in Constructed Wetlands : A Comparison of Their Physicochemical Characteristics and Ammonium-Oxidizing Prokaryotic Communities. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 41(3) :283–290, 2013.
- [173] Marc M. Huber, Anke GÖbel, Adriano Joss, Nadine Hermann, Dirk LÖffler, Christa S. McArdell, Achim Ried, Hansruedi Siegrist, Thomas A. Ternes, and Urs von Gunten. Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents. *Environmental Science* & Technology, 39(11) :4290–4299, June 2005.
- [174] D. B. Huggett, J. C. Cook, J. F. Ericson, and R. T. Williams. A Theoretical Model for Utilizing Mammalian Pharmacology and Safety Data to Prioritize Potential Impacts of Human Pharmaceuticals to Fish. *Human and Ecological Risk Assessment : An International Journal*, 9(7):1789–1799, December 2003.
- [175] Flemming Ingerslev and Bent Halling-Sørensen. Biodegradability of Metronidazole, Olaquindox, and Tylosin and Formation of Tylosin Degradation Products in Aerobic Soil–Manure Slurries. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 48(3):311–320, March 2001.
- [176] Pål Jacobsen and Lasse Berglind. Persistence of oxytetracycline in sediments from fish farms. Aquaculture, 70(4) :365–370, June 1988.
- [177] M.-L. Janex-Habibi, A. Bruchet, and T. Ternes. Effet des traitements d'eau potable et d'épuration des eaux usées sur les résidus médicamenteux. Résultats du projet Poseidon. TSM. Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural, (11) :59–67, 2004.
- [178] Susan Jobling, Monique Nolan, Charles R. Tyler, Geoff Brighty, and John P. Sumpter. Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *Environmental Science & Technology*, 32(17):2498–2506, September 1998.
- [179] Susan Jobling, John P. Sumpter, David Sheahan, Julia A. Osborne, and Peter Matthiessen. Inhibition of testicular growth in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss) exposed to estrogenic alkylphenolic chemicals. *Environmental toxicology and chemistry*, 15(2):194–202, 1996.
- [180] John Holm, Kristen Rügge, Poul Bjerg, and Thomas Christensen. Occurrence and Distribution of Pharmaceutical Organic Compounds in the Groundwater Downgradient of a Landtill (Grindsted, Denmark). American Chemical Society, 29(5):1415, 1996.
- [181] A. C. Johnson, V. Keller, R. J. Williams, and A. Young. A practical demonstration in modelling diclofenac and propranolol river water concentrations using a GIS hydrology model in a rural UK catchment. *Environmental Pollution*, 146(1) :155–165, March 2007.

- [182] O. A. H Jones, N Voulvoulis, and J. N Lester. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. *Water Research*, 36(20) :5013–5022, December 2002.
- [183] Oliver A. Jones, John N. Lester, and Nick Voulvoulis. Pharmaceuticals : a threat to drinking water? Trends in Biotechnology, 23(4) :163–167, April 2005.
- [184] Oliver A. H. Jones, Nick Voulvoulis, and John N. Lester. Potential impact of pharmaceuticals on environmental health. *Bulletin of the World Health Organization*, 81(10):768–769, October 2003.
- [185] Adriano Joss, Elvira Keller, Alfredo C. Alder, Anke Göbel, Christa S. McArdell, Thomas Ternes, and Hansruedi Siegrist. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*, 39(14) :3139–3152, September 2005.
- [186] Xinxin Ju, Shubiao Wu, Xu Huang, Yansheng Zhang, and Renjie Dong. How the novel integration of electrolysis in tidal flow constructed wetlands intensifies nutrient removal and odor control. *Bioresource technology*, 169:605–613, 2014.
- [187] Ma Teresa Tejedor Junco, Margarita González Martín, Ma Luisa Pita Toledo, Pablo Lupiola Gómez, and José Luis Martín Barrasa. Identification and antibiotic resistance of faecal enterococci isolated from water samples. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203(4):363–368, 2001.
- [188] Robert H. Kadlec and Scott D. Wallace. Treatment wetlands. CRC Press, Boca Raton, FL, 2nd ed edition, 2009.
- [189] Michael D. Kahl, Elizabeth A. Makynen, Patricia A. Kosian, and Gerald T. Ankley. Toxicity of 4-Nonylphenol in a Life-Cycle Test with the MidgeChironomus tentans. *Ecotoxicology and environmental safety*, 38(2):155–160, 1997.
- [190] Wolfgang Kalsch. Biodegradation of the iodinated X-ray contrast media diatrizoate and iopromide. Science of The Total Environment, 225(1-2):143-153, January 1999.
- [191] Barbara Kasprzyk-Hordern, Richard M. Dinsdale, and Alan J. Guwy. The occurrence of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs in surface water in South Wales, UK. Water Research, 42(13):3498–3518, July 2008.
- [192] Richard J. Kavanagh, Gordon C. Balch, Yiannis Kiparissis, Arthur J. Niimi, Jim Sherry, Cheryl Tinson, and Chris D. Metcalfe. Endocrine disruption and altered gonadal development in white perch (Morone americana) from the lower Great Lakes region. *Environmental health perspectives*, 112(8) :898, 2004.
- [193] Paul Kay, Paul A. Blackwell, and Alistair B. A. Boxall. Transport of veterinary antibiotics in overland flow following the application of slurry to arable land. *Chemosphere*, 59(7):951–959, May 2005.
- [194] Eamonn J. Keogh and Michael J. Pazzani. Derivative Dynamic Time Warping. Sdm, 1 :5–7, 2001.
- [195] Stuart J. Khan, Lili Wang, Nor H. Hashim, and James A. Mcdonald. Distinct enantiomeric signals of ibuprofen and naproxen in treated wastewater and sewer overflow. *Chirality*, 26(11):739–746, 2014.
- [196] Katsuki Kimura, Hiroe Hara, and Yoshimasa Watanabe. Removal of pharmaceutical compounds by submerged membrane bioreactors (MBRs). *Desalination*, 178(1):135–140, 2005.
- [197] Chad A. Kinney, Edward T. Furlong, Dana W. Kolpin, Mark R. Burkhardt, Steven D. Zaugg, Stephen L. Werner, Joseph P. Bossio, and Mark J. Benotti. Bioaccumulation of Pharmaceuticals and Other Anthropogenic Waste Indicators in Earthworms from Agricultural Soil Amended With Biosolid or Swine Manure. *Environmental Science & Technology*, 42(6) :1863–1870, March 2008.
- [198] Maria Klavarioti, Dionissios Mantzavinos, and Despo Kassinos. Removal of residual pharmacenticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 35(2):402–417, 2009.
- [199] K Kümmerer, A Al-Ahmad, and V Mersch-Sundermann. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test. *Chemos-phere*, 40(7):701–710, April 2000.
- [200] Klaus Kümmerer. Pharmaceuticals in the Environment : Sources, Fate, Effects and Risks. Springer Science & Business Media, October 2008. Google-Books-ID : hS1EAAAAQBAJ.

- [201] Klaus Kümmerer. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use present knowledge and future challenges. *Journal of Environmental Management*, 90(8):2354– 2366, June 2009.
- [202] Klaus Kümmerer and Eckard Helmers. Hospital effluents as a source for platinum in the environment. Science of The Total Environment, 193(3) :179–184, January 1997.
- [203] Klaus Kümmerer and Eckard Helmers. Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment. Environmental Science & Technology, 34(4):573–577, February 2000.
- [204] Klaus Kümmerer, Eckard Helmers, Peter Hubner, Georges Mascart, Milena Milandri, Franz Reinthaler, and Mirriam Zwakenberg. European hospitals as a source for platinum in the environment in comparison with other sources. *Science of The Total Environment*, 225(1–2):155– 165, January 1999.
- [205] Chun-Han Ko, Tsai-Ming Lee, Fang-Chih Chang, and Shu-Ping Liao. The correlations between system treatment efficiencies and aboveground emergent macrophyte nutrient removal for the Hsin-Hai Bridge phase II constructed wetland. *Bioresource technology*, 102(9):5431–5437, 2011.
- [206] PMFJ Koenraad, W. C. Hazeleger, T. Van der Laan, R. R. Beumer, and F. M. Rombouts. Survey of Campylobacter spp. in sewage plants in the Netherlands. *Food Microbiology*, 11(1):65–73, 1994.
- [207] Dana W. Kolpin, Edward T. Furlong, Michael T. Meyer, E. Michael Thurman, Steven D. Zaugg, Larry B. Barber, and Herbert T. Buxton. Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999 to 2000 A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36(6) :1202–1211, March 2002.
- [208] Stefan A. E. Kools, Johann F. Moltmann, and Thomas Knacker. Estimating the use of veterinary medicines in the European union. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50(1):59–65, February 2008.
- [209] GUNDERAO K. KULKARNI, RACHAKONDA NAGABHUSHANAM, G. AMALDOSS, RA-JESH G. JAISWAL, and MILTON FINGERMAN. In vivo stimulation of ovarian development in the red swamp crayfish, Procambarus clarkii (Girard), by 5-hydroxytryptamine. *Invertebrate Reproduction & Development*, 21(3):231–239, June 1992.
- [210] Marina Kuster, Silvia Díaz-Cruz, Mònica Rosell, Miren López de Alda, and Damià Barceló. Fate of selected pesticides, estrogens, progestogens and volatile organic compounds during artificial aquifer recharge using surface waters. *Chemosphere*, 79(8):880–886, May 2010.
- [211] Sébastien Lê, Julie Josse, and François Husson. FactoMineR : A Package for Multivariate Analysis. Journal of Statistical Software, 25(1):1–18, 2008.
- [212] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart, and R. S. Ward. Emerging organic contaminants in groundwater : A review of sources, fate and occurrence. *Environmental Pollution*, 163 :287–303, April 2012.
- [213] D. G. J Larsson, M Adolfsson-Erici, J Parkkonen, M Pettersson, A. H Berg, P. E Olsson, and L Förlin. Ethinyloestradiol — an undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology*, 45(2–3):91– 97, April 1999.
- [214] D. G. Joakim Larsson, Cecilia de Pedro, and Nicklas Paxeus. Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3):751– 755, September 2007.
- [215] Marie A. Launay, Ulrich Dittmer, and Heidrun Steinmetz. Organic micropollutants discharged by combined sewer overflows – Characterisation of pollutant sources and stormwater-related processes. *Water Research*, 104 :82–92, November 2016.
- [216] J. Laurent, P. Bois, M. Nuel, and A. Wanko. Systemic models of full-scale Surface Flow Treatment Wetlands : Determination by application of fluorescent tracers. *Chemical Engineering Journal*, 264 :389–398, March 2015.
- [217] Julien Laurent, P. Finaud-Guyot, Adrien Wanko, B. Paul, and Robert Mosé. Hydrodynamic of artificial wetlands at the outlet of urban catchment : complementary of the systemic approach and computational fluid dynamics tools. *Récents Progrès en Génie des Procédés*, (104) :2–978, 2013.
- [218] A. Lavaud, A. Dupuis, F. Nauleau, F. Cuq, A. Bousseau, N. Karpel, and P. Boivin. Développement d'une méthodologie pour l'estimation des concentrations en résidus médicamenteux dans les eaux de rejets hospitaliers. *Techniques Sciences Méthodes*, (10) :45–55, 2015.

- [219] H. Leclerc and F. Mizon. Eaux d'alimentation et bactéries résistantes aux antibiotiques. Incidences sur les normes. *Rev Epidemiol Santé Publique*, 26 :137–146, 1978.
- [220] Chang-gyun Lee, Tim D. Fletcher, and Guangzhi Sun. Nitrogen removal in constructed wetland systems. *Engineering in Life Sciences*, 9(1):11–22, 2009.
- [221] Sang In Lee. Treating Surface of Substrate Using Inert Gas Plasma in Atomic Layer Deposition. January 2012. US Patent App. 13/185,793.
- [222] Sungyun Lee, Su-Il Kang, Jae-Lim Lim, Yu Jeong Huh, Kap-Soon Kim, and Jaeweon Cho. Evaluating controllability of pharmaceuticals and metabolites in biologically engineered processes, using corresponding octanol-water distribution coefficient. *Ecological Engineering*, 37(10):1595– 1600, 2011.
- [223] Sylvia S. Lee, Alexis M. Paspalof, Daniel D. Snow, Erinn K. Richmond, Emma J. Rosi-Marshall, and John J. Kelly. Occurrence and Potential Biological Effects of Amphetamine on Stream Communities. *Environmental Science & Technology*, 50(17):9727–9735, September 2016.
- [224] Octave Levenspiel. Chemical reaction engineering, volume 38. 1999.
- [225] Dirk Löffler and Thomas A Ternes. Determination of acidic pharmaceuticals, antibiotics and ivermectin in river sediment using liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal* of Chromatography A, 1021(1-2) :133-144, December 2003.
- [226] Chun J. Li, Ming H. Wan, Yang Dong, Zhen Y. Men, Yan Lin, De Y. Wu, and Hai N. Kong. Treating surface water with low nutrients concentration by mixed substrates constructed wetlands. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 46(7):771–776, 2011.
- [227] Dong Li, Min Yang, Jianying Hu, Liren Ren, Yu Zhang, and Kuiziao Li. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(1):80–86, January 2008.
- [228] Dong Li, Min Yang, Jianying Hu, Yu Zhang, Hong Chang, and Fen Jin. Determination of penicillin G and its degradation products in a penicillin production wastewater treatment plant and the receiving river. *Water Research*, 42(1–2):307–317, January 2008.
- [229] Huo-sheng Li, Shao-qi Zhou, Yan-bo Sun, Ping Feng, and Jing-da Li. Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant. *Journal of Hazardous Materials*, 172(1):408–415, December 2009.
- [230] W. C. Li. Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil. Environmental Pollution, 187 :193–201, April 2014.
- [231] Xiaolin Li, Wei Zheng, and Walton R. Kelly. Occurrence and removal of pharmaceutical and hormone contaminants in rural wastewater treatment lagoons. *Science of the Total Environment*, 445 :22–28, 2013.
- [232] Angela Yu-Chen Lin, Jean-François Debroux, Jeffrey A. Cunningham, and Martin Reinhard. Comparison of rhodamine WT and bromide in the determination of hydraulic characteristics of constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 20(1):75–88, March 2003.
- [233] Angela Yu-Chen Lin and Martin Reinhard. Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water. *Environmental toxicology and Chemistry*, 24(6) :1303– 1309, 2005.
- [234] Niina Lindqvist, Tuula Tuhkanen, and Leif Kronberg. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water Research*, 39(11):2219–2228, June 2005.
- [235] Lori Lishman, Shirley Anne Smyth, Kurtis Sarafin, Sonya Kleywegt, John Toito, Thomas Peart, Bill Lee, Mark Servos, Michel Beland, and Peter Seto. 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(2–3):544–558, August 2006.
- [236] Lin Liu, Yu-hong Liu, Chao-xiang Liu, Zhen Wang, Jian Dong, Ge-fu Zhu, and Xu Huang. Potential effect and accumulation of veterinary antibiotics in Phragmites australis under hydroponic conditions. *Ecological engineering*, 53:138–143, 2013.
- [237] Wu-Jun Liu, Fan-Xin Zeng, Hong Jiang, and Han-Qing Yu. Total recovery of nitrogen and phosphorus from three wetland plants by fast pyrolysis technology. *Bioresource technology*, 102(3):3471–3479, 2011.
- [238] Maria J López de Alda and Damià Barceló. Use of solid-phase extraction in various of its modalities for sample preparation in the determination of estrogens and progestogens in sediment and water. *Journal of Chromatography A*, 938(1–2) :145–153, December 2001.

- [239] Rebeca López-Serna, Barbara Kasprzyk-Hordern, Mira Petrović, and Damià Barceló. Multiresidue enantiomeric analysis of pharmaceuticals and their active metabolites in the Guadalquivir River basin (South Spain) by chiral liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. Analytical and bioanalytical chemistry, 405(18):5859–5873, 2013.
- [240] Yves Lévi. Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux. Environnement, Risques & Santé, 5(4) :261–265, 2006.
- [241] C. M. Lye, C. L. J. Frid, M. E. Gill, and D. McCormick. Abnormalities in the reproductive health of flounder Platichthys flesus exposed to effluent from a sewage treatment works. *Marine pollution bulletin*, 34(1):34–41, 1997.
- [242] M. Etienne GRASS et Mme le Dr. Françoise LALAND. Enquête sur le dispositif de recyclage des médicaments « Cyclamed ». Technical report, Inspection générale des affaires sociales, January 2005.
- [243] Sherri L. MacLeod, Priya Sudhir, and Charles S. Wong. Stereoisomer analysis of wastewaterderived beta-blockers, selective serotonin re-uptake inhibitors, and salbutamol by highperformance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography* A, 1170(1):23–33, 2007.
- [244] Malcolm Maden. Retinoic acid in development and regeneration. Journal of biosciences, 21(3):299–312, 1996.
- [245] Ab Kader Magdy, Ahmed Khadragi, Magdy Saeb, and A. Baith Mohamed. Analysis of DNA Signal Representation Applying Dynamic Time Warping (DTW) and Derivative Dynamic Time Warping (DDTW). 2013.
- [246] G Malamaire. GUIDE : Les zones de rejets intermédiaires des procédés naturels pour réduire l'impact du rejet des stations d'épuration sur les milieux aqautiques, 2009.
- [247] Piyush Malaviya and Asha Singh. Constructed Wetlands for Management of Urban Stormwater Runoff. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42(20) :2153–2214, October 2012.
- [248] M. C. Maniquiz, J. Y. Choi, S. Y. Lee, C. G. Kang, G. S. Yi, and L. H. Kim. System design and treatment efficiency of a surface flow constructed wetland receiving runoff impacted stream water. *Water Science and Technology*, 65(3):525–532, 2012.
- [249] Julia Martin, Juan Luis Santos, Irene Aparicio, and Esteban Alonso. Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments : Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of The Total Environment*, 503–504 :97–104, January 2015.
- [250] Peter J. Martin and William Stephens. Willow growth in response to nutrients and moisture on a clay landfill cap soil. II: Water use. *Bioresource Technology*, 97(3):449–458, February 2006.
- [251] Andrés Marzal and Vicente Palazón. Dynamic time warping of cyclic strings for shape matching. In International Conference on Pattern Recognition and Image Analysis, pages 644–652. Springer, 2005.
- [252] S. Massa, R. Armuzzi, and F. Trovatelli. Resistance to antibiotics in gram-negative nonfermentative bacteria isolated from natural mineral waters. Annali di microbiologia ed enzimologia, 45 :159–163, 1995.
- [253] Víctor Matamoros, Carlos Arias, Hans Brix, and Josep M. Bayona. Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from urban wastewater in a pilot vertical flow constructed wetland and a sand filter. *Environmental science & technology*, 41(23):8171–8177, 2007.
- [254] Víctor Matamoros, Carlos Arias, Hans Brix, and Josep M. Bayona. Preliminary screening of small-scale domestic wastewater treatment systems for removal of pharmaceutical and personal care products. *Water Research*, 43(1):55–62, 2009.
- [255] Víctor Matamoros and Josep M. Bayona. Elimination of pharmaceuticals and personal care products in subsurface flow constructed wetlands. *Environmental science & technology*, 40(18):5811–5816, 2006.
- [256] Víctor Matamoros, Joan García, and Josep M. Bayona. Organic micropollutant removal in a fullscale surface flow constructed wetland fed with secondary effluent. Water Research, 42(3):653– 660, February 2008.
- [257] Víctor Matamoros, Loc Xuan Nguyen, Carlos A. Arias, Victòria Salvadó, and Hans Brix. Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants : A microcosm experiment. *Chemosphere*, 88(10) :1257–1264, August 2012.

- [258] Víctor Matamoros, Yolanda Rodríguez, and Joan Albaigés. A comparative assessment of intensive and extensive wastewater treatment technologies for removing emerging contaminants in small communities. Water Research, 88:777–785, January 2016.
- [259] Víctor Matamoros, Lluís Sala, and Victòria Salvadó. Evaluation of a biologically-based filtration water reclamation plant for removing emerging contaminants : a pilot plant study. *Bioresource* technology, 104 :243–249, 2012.
- [260] Victor Matamoros, Joan García, and Josep M. Bayona. Behavior of selected pharmaceuticals in subsurface flow constructed wetlands : a pilot-scale study. *Environmental science & technology*, 39(14) :5449–5454, 2005.
- [261] P. Matthiessen, Y. T. Allen, C. R. Allchin, S. W. Feist, M. F. Kirby, R. J. Law, A. P. Scott, J. E. Thain, and K. V. Thomas. Oestrogenic endocrine disruption in flounder (Platichthys flesus L.) from United Kingdom estuarine and marine waters. SCIENCE SERIES TECHNICAL REPORT-CENTRE FOR ENVIRONMENT FISHERIES AND AQUACULTURE SCIENCE, 1998.
- [262] Denise M. McKeon, Joseph P. Calabrese, and Gary K. Bissonnette. Antibiotic resistant gramnegative bacteria in rural groundwater supplies. Water Research, 29(8) :1902–1908, 1995.
- [263] Jean McLain and Clinton Williams. Sustainability of Water Reclamation : Long-Term Recharge with Reclaimed Wastewater Does Not Enhance Antibiotic Resistance in Sediment Bacteria. Sustainability, 6(3) :1313–1327, March 2014.
- [264] Chris D. Metcalfe, Brenda G. Koenig, Don T. Bennie, Mark Servos, Thomas A. Ternes, and Roman Hirsch. Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 22(12):2872–2880, December 2003.
- [265] C. Mimeault, V. L. Trudeau, and T. W. Moon. Waterborne gemfibrozil challenges the hepatic antioxidant defense system and down-regulates peroxisome proliferator-activated receptor beta mRNA levels in male goldfish (Carassius auratus). *Toxicology*, 228(2–3) :140–150, December 2006.
- [266] Ch Minier, G. Caltot, F. Leboulanger, and E. M. Hill. An investigation of the incidence of intersex fish in Seine-Maritime and Sussex region. *Analusis*, 28(9):801–806, 2000.
- [267] John Lennox Monteith and M. H. Unsworth. Principles of Environmental Physics. Butterworth-Heinemann, 1990. Google-Books-ID : WWbIoBL9SmgC.
- [268] Kyle E. Murray, Sheeba M. Thomas, and Adria A. Bodour. Prioritizing research for trace pollutants and emerging contaminants in the freshwater environment. *Environmental Pollution*, 158(12):3462–3471, December 2010.
- [269] Académie nationle de Pharmacie. MÉDICAMENTS ET ENVIRONNEMENT. September 2008.
- [270] Amado E. Navarro, María E. Hernández, Josep M. Bayona, Lorenzo Morales, and Paola Ruiz. Removal of selected organic pollutants and coliforms in pilot constructed wetlands in southeastern Mexico. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 91(7-8) :680– 692, 2011.
- [271] M. Nuel, J. Laurent, P. Bois, D. Heintz, R. Mose, and A. Wanko. Seasonal and ageing effects on SFTW hydrodynamics study by full-scale tracer experiments and dynamic time warping algorithms. *Chemical Engineering Journal*, 2017.
- [272] Maximilien Nuel. Seasonality vs. typology in SFTW : battle of the influences on global performances. 2017.
- [273] Maximilien Nuel, Julien Laurent, Paul Bois, Dimitri Heintz, and Adrien Wanko. Seasonal and ageing effect on the behaviour of 86 drugs in a full-scale surface treatment wetland : Removal efficiencies and distribution in plants and sediments. *Science of The Total Environment*, 615(Supplement C) :1099–1109, February 2018.
- [274] J. Lindsay Oaks, Martin Gilbert, Munir Z. Virani, Richard T. Watson, Carol U. Meteyer, Bruce A. Rideout, H. L. Shivaprasad, Shakeel Ahmed, Muhammad Jamshed Iqbal Chaudhry, Muhammad Arshad, Shahid Mahmood, Ahmad Ali, and Aleem Ahmed Khan. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, 427(6975) :630–633, February 2004.
- [275] Odette Mina, Heather E Gall, Bradley E Carlson, and Tracy Langkilde. A Preliminary Assessment of Endocrine Disrupting Compounds in Vernal Ponds in Central Pennsylvania. pages 1–10. American Society of Agricultural and Biological Engineers, July 2014.

- [276] J. Oleksy-Frenzel, S. Wischnack, and M. Jekel. Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 366(1):89–94, 2000.
- [277] I. Oller, S. Malato, and JAb Sánchez-Pérez. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20) :4141–4166, 2011.
- [278] Soon-An Ong, Katsuhiro Uchiyama, Daisuke Inadama, Yuji Ishida, and Kazuaki Yamagiwa. Performance evaluation of laboratory scale up-flow constructed wetlands with different designs and emergent plants. *Bioresource technology*, 101(19):7239–7244, 2010.
- [279] World Health Organisation mondiale de la santé and others. Pharmaceuticals in drinking-water. May 2011.
- [280] P Berteaud and D Houssin. Arrêté du 22 juin 2007 relatif à la collecte, au transport et au traitement des eaux usées des agglomérations d'assainissement ainsi qu'à la surveillance de leur fonctionnement et de leur efficacité, et aux dispositifs d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique supérieure à 1,2 kg/j de DBO5., June 2007.
- [281] Amrita Pal, Karina Yew-Hoong Gin, Angela Yu-Chen Lin, and Martin Reinhard. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources : Review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Science of The Total Environment*, 408(24) :6062–6069, November 2010.
- [282] Jeongim Park. Pharmaceuticals in the Environment and Management Approaches in Korea. Technical report, Korea environment institute, 2005.
- [283] Noeon Park, Brett J. Vanderford, Shane A. Snyder, Sarper Sarp, Sang Don Kim, and Jaeweon Cho. Effective controls of micropollutants included in wastewater effluent using constructed wetlands under anoxic condition. *ecological engineering*, 35(3):418–423, 2009.
- [284] S. Parveen, J. Lukasik, T.m. Scott, M.I. Tamplin, K.m. Portier, S. Sheperd, K. Braun, and S.r. Farrah. Geographical variation in antibiotic resistance profiles of Escherichia coli isolated from swine, poultry, beef and dairy cattle farm water retention ponds in Florida1. *Journal of Applied Microbiology*, 100(1) :50–57, January 2006.
- [285] D. Du Pasquier, G. Lemkine, K. Meynerol, P. Sauvignet, J. Borsato, A. Goncalves, and V. Rocher. Intérêt de la mesure biologique dans le suivi des performances de traitement des polluants « émergents » en eaux résiduaires municipales. *Techniques Sciences Méthodes*, (10) :33–42, 2015.
- [286] N. Paxéus. Organic compounds in municipal landfill leachates. Water Science and Technology, 42(7-8):323–333, October 2000.
- [287] Zhiguo Pei, Jingjing Kong, Xiao-quan Shan, and Bei Wen. Sorption of aromatic hydrocarbons onto montmorillonite as affected by norfloxacin. *Journal of hazardous materials*, 203 :137–144, 2012.
- [288] A. Pellis, I. Laureysens, and R. Ceulemans. Growth and production of a short rotation coppice culture of poplar I. Clonal differences in leaf characteristics in relation to biomass production. *Biomass and Bioenergy*, 27(1) :9–19, July 2004.
- [289] André M. P. T. Pereira, Liliana J. G. Silva, Leonor M. Meisel, Celeste M. Lino, and Angelina Pena. Environmental impact of pharmaceuticals from Portuguese wastewaters : geographical and seasonal occurrence, removal and risk assessment. *Environmental Research*, 136 :108–119, January 2015.
- [290] Mira Petrović, Biljana Škrbić, Jelena Živančev, Laura Ferrando-Climent, and Damia Barcelo. Determination of 81 pharmaceutical drugs by high performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry with hybrid triple quadrupole–linear ion trap in different types of water in Serbia. Science of The Total Environment, 468-469 :415–428, January 2014.
- [291] Mira Petrovic, Meritxell Gros, and Damia Barcelo. Multi-residue analysis of pharmaceuticals in wastewater by ultra-performance liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. Journal of Chromatography A, 1124(1-2) :68-81, August 2006.
- [292] Philippe lechat. Pharmacologie. Technical report, Faluclté de médecine pierre & marie curie, October 2006.
- [293] F. Pietrini, D. Di Baccio, J. Aceña, S. Pérez, D. Barceló, and M. Zacchini. Ibuprofen exposure in Lemna gibba L. : Evaluation of growth and phytotoxic indicators, detection of ibuprofen and identification of its metabolites in plant and in the medium. *Journal of Hazardous Materials*, 300 :189–193, December 2015.

- [294] Arnaud Pillon, Nadège Servant, Françoise Vignon, Patrick Balaguer, and Jean-Claude Nicolas. In vivo bioluminescence imaging to evaluate estrogenic activities of endocrine disrupters. *Analytical Biochemistry*, 340(2) :295–302, May 2005.
- [295] C. A. Prochaska and A. I. Zouboulis. Removal of phosphates by pilot vertical-flow constructed wetlands using a mixture of sand and dolomite as substrate. *Ecological Engineering*, 26(3):293– 303, 2006.
- [296] Pubchem. atenolol | C14h22n2o3 PubChem.
- [297] Pubchem. Ethinylestradiol | C20h24o2 PubChem.
- [298] Pubchem. Tramadol | C16h25no2 PubChem.
- [299] C. E. Purdom, P. A. Hardiman, V. V. J. Bye, N. C. Eno, C. R. Tyler, and J. P. Sumpter. Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works. *Chemistry and Ecology*, 8(4):275–285, January 1994.
- [300] Petr Pyšek, Karel Prach, and (Prénom) . Invasion dynamics of Impatiens glandulifera A century of spreading reconstructed. *Biological Conservation*, 74(1) :41–48, 1995.
- [301] José Benito Quintana, Stefan Weiss, and Thorsten Reemtsma. Pathways and metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. Water Research, 39(12):2654–2664, July 2005.
- [302] R Development Core Team. R : A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2008. ISBN 3-900051-07-0.
- [303] Marion Rabiet, Anne Togola, Francois Brissaud, Jean-Luc Seidel, Hélène Budzinski, and Françoise Elbaz-Poulichet. Consequences of Treated Water Recycling as Regards Pharmaceuticals and Drugs in Surface and Ground Waters of a Medium-sized Mediterranean Catchment. *Envi*ronmental Science & Technology, 40(17) :5282–5288, September 2006.
- [304] Mette Rabølle and Niels Henrik Spliid. Sorption and mobility of metronidazole, olaquindox, oxytetracycline and tylosin in soil. *Chemosphere*, 40(7):715–722, April 2000.
- [305] Ezio Ranieri, Paola Verlicchi, and Thomas M. Young. Paracetamol removal in subsurface flow constructed wetlands. *Journal of Hydrology*, 404(3):130–135, 2011.
- [306] K. Reddersen and Th. Heberer. Formation of an artifact of diclofenac during acidic extraction of environmental water samples. *Journal of Chromatography A*, 1011(1–2) :221–226, September 2003.
- [307] Rüdiger Reichel, Ingrid Rosendahl, Edwin T. H. M. Peeters, Andreas Focks, Joost Groeneweg, Reinhard Bierl, André Schlichting, Wulf Amelung, and Sören Thiele-Bruhn. Effects of slurry from sulfadiazine- (SDZ) and difloxacin- (DIF) medicated pigs on the structural diversity of microorganisms in bulk and rhizosphere soil. Soil Biology and Biochemistry, 62 :82–91, July 2013.
- [308] D. Michael Revitt, Tamas Balogh, and Huw Jones. Sorption behaviours and transport potentials for selected pharmaceuticals and triclosan in two sterilised soils. *Journal of Soils and Sediments*, 15(3):594–606, March 2015.
- [309] C. Reyes-Contreras, V. Matamoros, I. Ruiz, M. Soto, and J. M. Bayona. Evaluation of PPCPs removal in a combined anaerobic digester-constructed wetland pilot plant treating urban wastewater. *Chemosphere*, 84(9) :1200–1207, 2011.
- [310] S. Rühmland, A. Wick, T. A. Ternes, and M. Barjenbruch. Fate of pharmaceuticals in a subsurface flow constructed wetland and two ponds. *Ecological Engineering*, 80 :125–139, July 2015.
- [311] Glenn Rhodes, Geert Huys, Jean Swings, Patrick Mcgann, Maura Hiney, Peter Smith, and Roger W. Pickup. Distribution of oxytetracycline resistance plasmids between aeromonads in hospital and aquaculture environments : implication of Tn1721 in dissemination of the tetracycline resistance determinant Tet A. Applied and Environmental Microbiology, 66(9) :3883–3890, 2000.
- [312] Glenn Rhodes, Jon R. Saunders, and Roger W. Pickup. Detection and distribution of insertion sequence 1 (IS1)-containing bacteria in the freshwater environment. *FEMS microbiology ecology*, 34(1):81–90, 2000.
- [313] Mervyn L. Richardson and Judith M. Bowron. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 37(1):1–12, January 1985.

- [314] Gerhard G. Rimkus. Polycyclic musk fragrances in the aquatic environment. *Toxicology Letters*, 111(1–2):37–56, December 1999.
- [315] Paul H. Roberts and Kevin V. Thomas. The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. Science of The Total Environment, 356(1-3) :143-153, March 2006.
- [316] I. Rodriguez, J. Carpinteiro, J. B. Quintana, A. M. Carro, R. A. Lorenzo, and R. Cela. Solidphase microextraction with on-fiber derivatization for the analysis of anti-inflammatory drugs in water samples. *Journal of Chromatography A*, 1024(1–2) :1–8, January 2004.
- [317] Howard R. Rogers. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of the total environment*, 185(1-3) :3–26, 1996.
- [318] Rohwer. Evaporation from free water surfaces. Number 271. UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, WASHINGTON, D. C, technical bulletin edition, December 1931.
- [319] Benoit Roig. Pharmaceuticals in the Environment : Current Knowledge and Need Assessment to Reduce Presence and Impact. IWA Publishing, 2010.
- [320] Edwin J. Routledge, Joanne Parker, Jenny Odum, John Ashby, and John P. Sumpter. Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicology and applied pharmacology*, 153(1):12–19, 1998.
- [321] David Sabatini. Sorption and transport of atrazine, alachlor and fluorescent dyes in alluvial aquifer sands. *Retrospective Theses and Dissertations*, January 1989.
- [322] David A. Sabatini and T. Ai Austin. Characteristics of Rhodamine WT and Fluorescein as Adsorbing Ground-Water Tracers. *Ground Water*, 29(3):341–349, May 1991.
- [323] Frank Sacher, Melanie Ehmann, Sabine Gabriel, Carola Graf, and Heinz-Jürgen Brauch. Pharmaceutical residues in the river Rhine—results of a one-decade monitoring programme. *Journal* of Environmental Monitoring, 10(5):664, 2008.
- [324] Frank Sacher, Frank Thomas Lange, Heinz-Jürgen Brauch, and Iris Blankenhorn. Pharmaceuticals in groundwaters : Analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. Journal of Chromatography A, 938(1-2):199-210, December 2001.
- [325] Tanveer Saeed and Guangzhi Sun. A review on nitrogen and organics removal mechanisms in subsurface flow constructed wetlands : Dependency on environmental parameters, operating conditions and supporting media. *Journal of Environmental Management*, 112 :429–448, December 2012.
- [326] Amir Sapkota, Amy R. Sapkota, Margaret Kucharski, Janelle Burke, Shawn McKenzie, Polly Walker, and Robert Lawrence. Aquaculture practices and potential human health risks : Current knowledge and future priorities. *Environment International*, 34(8) :1215–1226, November 2008.
- [327] Amy R. Sapkota, Frank C. Curriero, Kristen E. Gibson, and Kellogg J. Schwab. Antibiotic-Resistant Enterococci and Fecal Indicators in Surface Water and Groundwater Impacted by a Concentrated Swine Feeding Operation. *Environmental Health Perspectives*, 115(7):1040–1045, 2007.
- [328] Ajit K. Sarmah, Michael T. Meyer, and Alistair B. A. Boxall. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65(5):725–759, October 2006.
- [329] Robert Sattelberger. Arzneimittelrückstände in der Umwelt : Bestandsaufnahme und Problemdarstellung. Number 162 in Reports / Umweltbundesamt. Umweltbundesamt, Wien, 1999. OCLC : 247737403.
- [330] Andrés Sauvêtre and Peter Schröder. Uptake of carbamazepine by rhizomes and endophytic bacteria of Phragmites australis. *Frontiers in Plant Science*, 6, 2015.
- [331] Anja S. Schmidt, Morten S. Bruun, Inger Dalsgaard, and Jens L. Larsen. Incidence, distribution, and spread of tetracycline resistance determinants and integron-associated antibiotic resistance genes among motile aeromonads from a fish farming environment. *Applied and Environmental Microbiology*, 67(12):5675–5682, 2001.
- [332] A. Schuster, C. Hädrich, and K. Kümmerer. Flows of Active Pharmaceutical Ingredients Originating from Health Care Practices on a Local, Regional, and Nationwide Level in Germany—Is Hospital Effluent Treatment an Effective Approach for Risk Reduction? Water, Air, & Soil Pollution : Focus, 8(5-6) :457-471, August 2008.

- [333] J. Schwartzbrod, J. C. Block, and J. Collomb. Surface water Salmonellae : serotypes and antibiotic resistance. Archives roumaines de pathologie experimentales et de microbiologie, 42(2-3) :179–189, 1982.
- [334] J. Schwarzbauer and S. Heim. Lipophilic organic contaminants in the Rhine river, Germany. Water Research, 39(19) :4735–4748, November 2005. WOS :000233812000015.
- [335] Jan Schwarzbauer, Sabine Heim, Sabine Brinker, and Ralf Littke. Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. *Water Research*, 36(9) :2275–2287, May 2002.
- [336] M. Seifrtová, A. Pena, C. M. Lino, and P. Solich. Determination of fluoroquinolone antibiotics in hospital and municipal wastewaters in Coimbra by liquid chromatography with a monolithic column and fluorescence detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(3):799–805, April 2008.
- [337] Ralph L. Seiler, Steven D. Zaugg, James M. Thomas, and Darcy L. Howcroft. Caffeine and Pharmaceuticals as Indicators of Waste Water Contamination in Wells. *Ground Water*, 37(3):405–410, May 1999.
- [338] Wolfram Seitz, Jia-Qian Jiang, Walter H. Weber, Barry J. Lloyd, Matthias Maier, and Dietrich Maier. Removal of iodinated X-ray contrast media during drinking water treatment. *Environmental Chemistry*, 3(1):35–39, 2006.
- [339] Shivi Selvaratnam and J. David Kunberger. Increased frequency of drug-resistant bacteria and fecal coliforms in an Indiana Creek adjacent to farmland amended with treated sludge. *Canadian journal of microbiology*, 50(8) :653–656, 2004.
- [340] Maria Pau Serra-Roig, Anna Jurado, M. Silvia Díaz-Cruz, Enric Vázquez-Suñé, Estanislao Pujades, and Damià Barceló. Occurrence, fate and risk assessment of personal care products in river-groundwater interface. *Science of The Total Environment*, 568 :829–837, October 2016.
- [341] Won-Jin Sim, Ji-Woo Lee, Eung-Sun Lee, Sun-Kyoung Shin, Seung-Ryul Hwang, and Jeong-Eun Oh. Occurrence and distribution of pharmaceuticals in wastewater from households, livestock farms, hospitals and pharmaceutical manufactures. *Chemosphere*, 82(2):179–186, January 2011.
- [342] P. L. Smart and I. M. S. Laidlaw. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. Water Resources Research, 13(1):15–33, February 1977.
- [343] Shane A. Snyder. Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmacentricals in Water. Ozone : Science & Engineering, 30(1):65–69, February 2008.
- [344] Hai-Liang Song, Kazunori Nakano, Takashi Taniguchi, Munehiro Nomura, and Osamu Nishimura. Estrogen removal from treated municipal effluent in small-scale constructed wetland with different depth. *Bioresource technology*, 100(12) :2945–2951, 2009.
- [345] H. Sorum. Antibiotic resistance in aquaculture. Acta veterinaria Scandinavica. Supplementum, 92 :29–36, 1998.
- [346] Henning Sorum. Antimicrobial drug resistance in fish pathogens. In Antimicrobial resistance in bacteria of animal origin, pages 213–238. American Society of Microbiology, 2006.
- [347] C. Soulier, V. Gabet, S. Lardy, K. Lemenach, P. Pardon, M. Esperanza, C. Miege, J. M. Choubert, S. Martin, A. Bruchet, and others. Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences Methodes-Genie Urbain Genie Rural*, (1) :63, 2011.
- [348] H.-J. Stan, Thomas Heberer, and Manfred Linkerhägner. Occurrence of clofibric acid in the aquatic system– is the use in human medical care the source of the contamination of surface, ground and drinking water? Vom Wasser. Weinheim, 83:57–68, 1994.
- [349] Alexandros I. Stefanakis and Vassilios A. Tsihrintzis. Effects of loading, resting period, temperature, porous media, vegetation and aeration on performance of pilot-scale vertical flow constructed wetlands. *Chemical engineering journal*, 181:416–430, 2012.
- [350] T. Steger-Hartmann, K. Kümmerer, and A. Hartmann. Biological Degradation of Cyclophosphamide and Its Occurrence in Sewage Water. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 36(2):174– 179, March 1997.
- [351] T. Steger-Hartmann, R. Lange, and H. Schweinfurth. Iodinated X-ray contrast media in the aquatic environment : Fate and effects. In ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, volume 219, pages U625–U625. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA, 2000.

- [352] Thomas Steger-Hartmann, Klaus Kümmerer, and Jörn Schecker. Trace analysis of the antineoplastics ifosfamide and cyclophosphamide in sewage water by twostep solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 726(1):179–184, March 1996.
- [353] Thomas Steger-Hartmann, R. Länge, and Hermann Schweinfurth. Umweltverhalten und ökotoxikologische Bewertung von iodhaltigen Röntgenkontrastmitteln. Vom Wasser, 91 :185–194, 1998.
- [354] Steven Ross Johnson. Global drug use to increase 24% over next five years, November 2015.
- [355] F. Stuer-Lauridsen, M. Birkved, L. P. Hansen, H. C. Holten Lützhøft, and B. Halling-Sørensen. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. *Chemosphere*, 40(7) :783–793, April 2000.
- [356] Marcus Stumpf, Thomas A Ternes, Rolf-Dieter Wilken, Silvana Vianna Rodrigues, and Wolfram Baumann. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. Science of The Total Environment, 225(1-2):135-141, January 1999.
- [357] Tsung-Min Su, Sheng-Chi Yang, Shang-Shu Shih, and Hong-Yuan Lee. Optimal design for hydraulic efficiency performance of free-water-surface constructed wetlands. *Ecological Enginee*ring, 35(8) :1200–1207, August 2009.
- [358] J. S. Sudarsan, Deeptha Thattai, and Ashutosh Das. Phyto-remediation of dairy-waste water using constructed wetland. Int J Pharma Bio Sci, 3(3):B745–B755, 2012.
- [359] Qian Sui, Dan Wang, Wentao Zhao, Jun Huang, Gang Yu, Xuqi Cao, Zhaofu Qiu, and Shuguang Lu. Pharmaceuticals and consumer products in four wastewater treatment plants in urban and suburb areas of Shanghai. *Environmental Science and Pollution Research*, 22(8) :6086–6094, April 2015.
- [360] J P Sumpter and S Jobling. Vitellogenesis as a biomarker for estrogenic contamination of the aquatic environment. *Environmental Health Perspectives*, 103(Suppl 7):173–178, October 1995.
- [361] A. Tauxe-Wuersch, L. F. De Alencastro, D. Grandjean, and J. Tarradellas. Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment. *Water Research*, 39(9):1761–1772, May 2005.
- [362] David Taylor and Thomas Senac. Human pharmaceutical products in the environment The "problem" in perspective. *Chemosphere*, 115 :95–99, November 2014.
- [363] Thomas L. ter Laak, Monique van der Aa, Corine J. Houtman, Peter G. Stoks, and Annemarie P. van Wezel. Relating environmental concentrations of pharmaceuticals to consumption : A mass balance approach for the river Rhine. *Environment International*, 36(5) :403–409, July 2010.
- [364] T. A Ternes, P Kreckel, and J Mueller. Behaviour and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants — II. Aerobic batch experiments with activated sludge. Science of The Total Environment, 225(1–2) :91–99, January 1999.
- [365] T. A. Ternes, M. Stumpf, B. Schuppert, and K. Haberer. Simultaneous determination of antiseptics and acidic drugs in sewage and river water. *Vom Wasser*, 90 :295–309, 1998.
- [366] Thomas A Ternes. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1. Water Research, 32(11):3245–3260, November 1998.
- [367] Thomas A Ternes. Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 20(8):419–434, August 2001.
- [368] Thomas A. Ternes, Henrik Andersen, Daniel Gilberg, and Matthias Bonerz. Determination of Estrogens in Sludge and Sediments by Liquid Extraction and GC/MS/MS. Analytical Chemistry, 74(14) :3498–3504, July 2002.
- [369] Thomas A. Ternes and Roman Hirsch. Occurrence and Behavior of X-ray Contrast Media in Sewage Facilities and the Aquatic Environment. *Environmental Science & Technology*, 34(13):2741–2748, July 2000.
- [370] P. D. Thacker. Pharmaceutical data elude researchers. Environmental science & technology, 39(9) :193A-194A, 2005.
- [371] S. Thiele-Bruhn, T. Seibicke, H.-R. Schulten, and P. Leinweber. Sorption of Sulfonamide Pharmaceutical Antibiotics on Whole Soils and Particle-Size Fractions. *Journal of Environment Quality*, 33(4):1331, 2004.
- [372] Sören Thiele-Bruhn and Iris-Constanze Beck. Effects of sulfonamide and tetracycline antibiotics on soil microbial activity and microbial biomass. *Chemosphere*, 59(4):457–465, April 2005.

- [373] Kevin V. Thomas and Martin J. Hilton. The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries. *Marine Pollution Bulletin*, 49(5–6) :436–444, September 2004.
- [374] Bhagyashree Tiwari, Balasubramanian Sellamuthu, Yassine Ouarda, Patrick Drogui, Rajeshwar D. Tyagi, and Gerardo Buelna. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology*, 224 :1–12, January 2017.
- [375] Céline Tixier, Heinz P. Singer, Sjef Oellers, and Stephan R. Müller. Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 37(6) :1061–1068, March 2003.
- [376] Sylvia Toet, Richard S. P. Van Logtestijn, Ruud Kampf, Michiel Schreijer, and Jos T. A. Verhoeven. The effect of hydraulic retention time on the removal of pollutants from sewage treatment plant effluent in a surface-flow wetland system. Wetlands, 25(2):375–391, June 2005.
- [377] Anne Togola and Hélène Budzinski. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177(1) :150–158, January 2008.
- [378] Kasnavia Torez, Vu De, and A. Sabatini David. Fluorescent Dye and Media Properties Affecting Sorption and Tracer Selection. *Ground water*, 37(3):376, June 1999.
- [379] S. T. Trudgill. Soil water dye tracing, with special reference to the use of rhodamine WT, lissamine FF and amino G acid. *Hydrological Processes*, 1(2):149–170, March 1987.
- [380] Ronny Van Aerle, Monique Nolanusan, Susan Jobling, Lisette B. Christiansen, John P. Sumpter, and Charles R. Tyler. Sexual disruption in a second species of wild cyprinid fish (the gudgeon, Gobio gobio) in United Kingdom freshwaters. *Environmental Toxicology and Chemis*try, 20(12) :2841–2847, 2001.
- [381] P. Verlicchi, M. Al Aukidy, and E. Zambello. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater : Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment—A review. *Science of The Total Environment*, 429 :123–155, July 2012.
- [382] Paola Verlicchi, Alessio Galletti, Mira Petrovic, Damià Barceló, M. Al Aukidy, and E. Zambello. Removal of selected pharmaceuticals from domestic wastewater in an activated sludge system followed by a horizontal subsurface flow bed—analysis of their respective contributions. *Science* of the Total Environment, 454 :411–425, 2013.
- [383] Paola Verlicchi and Elena Zambello. How efficient are constructed wetlands in removing pharmaceuticals from untreated and treated urban wastewaters? A review. Science of The Total Environment, 470-471 :1281–1306, February 2014.
- [384] A. Dick Vethaak, Joost Lahr, Raoul V. Kuiper, Guy CM Grinwis, Tanja Rouhani Rankouhi, John P. Giesy, and Anton Gerritsen. Estrogenic effects in fish in The Netherlands : some preliminary results. *Toxicology*, 181 :147–150, 2002.
- [385] Niina M. Vieno, Heli Härkki, Tuula Tuhkanen, and Leif Kronberg. Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant. *Environmental Science & Technology*, 41(14):5077–5084, July 2007.
- [386] Niina M. Vieno, Tuula Tuhkanen, and Leif Kronberg. 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(1-2):101-111, November 2006.
- [387] L. Vigano, A. Arillo, S. Bottero, A. Massari, and A. Mandich. First observation of intersex cyprinids in the Po River (Italy). Science of the total environment, 269(1):189–194, 2001.
- [388] Cristina Ávila, Victor Matamoros, Carolina Reyes-Contreras, Benjami Pina, Marta Casado, Luigi Mita, Claudia Rivetti, Carlos Barata, Joan García, and Josep Maria Bayona. Attenuation of emerging organic contaminants in a hybrid constructed wetland system under different hydraulic loading rates and their associated toxicological effects in wastewater. Science of the Total Environment, 470 :1272–1280, 2014.
- [389] Cristina Ávila, Anna Pedescoll, Víctor Matamoros, Josep María Bayona, and Joan García. Capacity of a horizontal subsurface flow constructed wetland system for the removal of emerging pollutants : an injection experiment. *Chemosphere*, 81(9) :1137–1142, 2010.
- [390] Cristina Ávila, Carolina Reyes, Josep María Bayona, and Joan García. Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands : influence of redox. Water research, 47(1) :315–325, 2013.

- [391] J Villermaux. Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs. Tec et doc edition, 1995.
- [392] Holger Volkmann, Thomas Schwartz, Petra Bischoff, Silke Kirchen, and Ursula Obst. Detection of clinically relevant antibiotic-resistance genes in municipal wastewater using real-time PCR (TaqMan). Journal of microbiological methods, 56(2):277–286, 2004.
- [393] Jan Vymazal. Plants used in constructed wetlands with horizontal subsurface flow : a review. Hydrobiologia, 674(1): 133-156, October 2011.
- [394] Jan Vymazal. The use of hybrid constructed wetlands for wastewater treatment with special attention to nitrogen removal : a review of a recent development. *Water research*, 47(14) :4795–4811, 2013.
- [395] Runying Wang, Nathalie Korboulewsky, Pascale Prudent, Mariane Domeizel, Christiane Rolando, and Gilles Bonin. Feasibility of using an organic substrate in a wetland system treating sewage sludge : Impact of plant species. *Bioresource technology*, 101(1):51–57, 2010.
- [396] P.R. Warman and R.L. Thomas. Chlortetracycline in Soil Amended with Poultry Manure. Canadian Journal of Soil Science, 61(1) :161–163, February 1981.
- [397] A. J. Watkinson, E. J. Murby, and S. D. Costanzo. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment : Implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41(18) :4164–4176, October 2007.
- [398] Henrik C Wegener. Antibiotics in animal feed and their role in resistance development. *Current Opinion in Microbiology*, 6(5):439–445, October 2003.
- [399] Timothy M. Werner and Robert H. Kadlec. Application of residence time distributions to stormwater treatment systems. *Ecological Engineering*, 7(3):213–234, November 1996.
- [400] Haiming Wu, Jian Zhang, Huu Hao Ngo, Wenshan Guo, Zhen Hu, Shuang Liang, Jinlin Fan, and Hai Liu. A review on the sustainability of constructed wetlands for wastewater treatment : Design and operation. *Bioresource Technology*, 175:594–601, January 2015.
- [401] Shubiao Wu, Peter Kuschk, Hans Brix, Jan Vymazal, and Renjie Dong. Development of constructed wetlands in performance intensifications for wastewater treatment : a nitrogen and organic matter targeted review. Water research, 57:40–55, 2014.
- [402] Yijing Yan and Jingcheng Xu. Improving winter performance of constructed wetlands for wastewater treatment in northern China : a review. Wetlands, 34(2) :243-253, 2014.
- [403] Ying Xie and Bryan Wiltgen. Adaptive Feature Based Dynamic Time Warping. 10(1) :264, 2010. OCLC : ocm86075620.
- [404] Oliver C. Zafiriou. Sources and reactions of OH and daughter radicals in seawater. Journal of Geophysical Research, 79(30) :4491–4497, 1974.
- [405] Frederick M. Zarate, Sarah E. Schulwitz, Kevin J. Stevens, and Barney J. Venables. Bioconcentration of triclosan, methyl-triclosan, and triclocarban in the plants and sediments of a constructed wetland. *Chemosphere*, 88(3) :323–329, 2012.
- [406] Richard G. Zepp, Andre M. Braun, Juerg Hoigne, and Jerry A. Leenheer. Photoproduction of hydrated electrons from natural organic solutes in aquatic environments. *Environmental science* & technology, 21(5):485–490, 1987.
- [407] Dong Qing Zhang, Richard M. Gersberg, Tao Hua, Junfei Zhu, Nguyen Anh Tuan, and Soon Keat Tan. Pharmaceutical removal in tropical subsurface flow constructed wetlands at varying hydraulic loading rates. *Chemosphere*, 87(3):273–277, 2012.
- [408] Dong Qing Zhang, Richard M. Gersberg, Junfei Zhu, Tao Hua, KBSN Jinadasa, and Soon Keat Tan. Batch versus continuous feeding strategies for pharmaceutical removal by subsurface flow constructed wetland. *Environmental pollution*, 167:124–131, 2012.
- [409] Dong Qing Zhang, Tao Hua, Richard M. Gersberg, Junfei Zhu, Wun Jern Ng, and Soon Keat Tan. Carbamazepine and naproxen : fate in wetland mesocosms planted with Scirpus validus. *Chemosphere*, 91(1) :14–21, 2013.
- [410] Dong Qing Zhang, Soon Keat Tan, Richard M. Gersberg, Junfei Zhu, Sara Sadreddini, and Yifei Li. Nutrient removal in tropical subsurface flow constructed wetlands under batch and continuous flow conditions. *Journal of environmental management*, 96(1):1–6, 2012.
- [411] Hanmin Zhang, Pengxiao Liu, Yujie Feng, and Fenglin Yang. Fate of antibiotics during wastewater treatment and antibiotic distribution in the effluent-receiving waters of the Yellow Sea, northern China. *Marine Pollution Bulletin*, 73(1):282–290, August 2013.

- [412] V. (Department of Fisheries and Oceans Zitko. Chemicals in aquaculture (An overview). In *Fishen og Havet (Norway)*. Havforskningsinstituttet, 1994.
- [413] Ettore Zuccato, Davide Calamari, Marco Natangelo, and Roberto Fanelli. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355(9217) :1789–1790, May 2000.
- [414] Yuegang Zuo and Juerg Hoigne. Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes. *Environmental Science & Technology*, 26(5) :1014–1022, 1992.
- [415] Yuegang Zuo, Kai Zhang, and Yiwei Deng. Occurrence and photochemical degradation of 17 alpha-ethinylestradiol in Acushnet River Estuary. *Chemosphere*, 63(9):1583–1590, 2006.

Sixième partie Liste des publications

Liste des publications

Une partie des résultats de ce travail de recherche, précédemment présentés et détaillés, ont fait l'objet de plusieurs publications à des fins de valorisation. Cette dernière s'est faite sous plusieurs formats :

4 Posters scientifiques :

- GRUTTEE Poitier 2014
- Aquaterritorial Mulhouse 2016
- WETPOL USA 2017
- GRUTTEE Poitier 2017

4 Conférences scientifiques :

- WETPOL York 2015
- GRUTTEE Poitier 2016
- WETPOL USA 2017
- $\ GRUTTEE-Strasbourg-2017$

1 Contribution nationale :

 Basilico L. et al. 2017. Les zones de rejet végétalisées : repères scientifiques et recommandations pour la mise en œuvre. Agence française pour la biodiversité. Collection Comprendre pour agir. 20 pages (Agence française pour la Biodiversité 2017)

5 Articles scientifiques publiés

- Laurent et al 2015. Systemic models of full-scale Surface Flow Treatment Wetlands : Determination by application of fluorescent tracers. Chemical Engineering Journal.
- Bois et al 2015. Indicateurs de colmatage de filtres plantés de roseaux à écoulement vertical : étude comparative de quatre stations de traitement après 10 ans de fonctionnement. Techniques Sciences Méthodes
- Nuel et al 2017. Seasonal and ageing effects on SFTW hydrodynamics study by full-scale tracer experiments and dynamic time warping algorithms. Chemical Engineering Journal.
- Nuel et al 2017. Identification et quantification de 81 résidus médicamenteux au sein d'une Zone de rejet végétalisée : rétention différenciée des compartiments eau-sol-plantes. Revue des Sciences de l'Eau.
- Nucl et al 2017. Drug residues on full-scale Surface Flow Treatment Wetland : removal efficiencies and distribution to plants and soil compartments. Science of the Total Environment.

2 Articles scientifiques soumis ou en révision :

- Nuel et al 2017. Occurrence and distribution of 83 pharmaceuticals in water, sediment, invertebrate and plants in a constructed Wetland ecosystem Soumis à Science of the Total Environment.
- Nuel et al 2017. Crossed effects of seasonality and typology on SFTWs global performances. Soumis à Wetalnds.



Résumé

Les Stations de Traitement des Eaux Usées (STEU) sont l'une des principales sources de rejet de résidus médicamenteux dans l'environnement. Depuis 2009, les Zones de Rejet Végétalisées (ZRV) sont mises en œuvre entre le rejet de la STEU et le milieu récepteur, mais leurs capacités d'abattement sont encore peu étudiées. Pour combler ce manque, les performances d'épuration de 2 STEU et de leur ZRV, ont été évaluées pendant 2 années. Les résidus médicamenteux (86) ont eu une majorité de rendements d'épuration compris entre 30 et 70 % dans les ZRV et avec des maximums en été et des minimums en hiver. Relativement aux abattements observés sur les STEU en amont, la contribution des ZRV à l'épuration globale du site était inférieure à 30 % du flux entrant. Aussi, la réduction des volumes d'eau rejetés au milieu naturel a été corrélée avec une augmentation des concentrations en résidus médicamenteux. Par ailleurs, les plantes ont montré une capacité d'absorption des médicaments spécifique à l'espèce étudiée, alors que l'observation des concentrations dans les boues, a mis en évidence une tendance à une adsorption en été et un relargage en hiver des micro-polluants.

Mots clefs : Zones de Rejets Végétalisées ; Filtres plantés de roseaux ; Station de traitement des eaux usées ; Résidus médicamenteux ; Effet de saisonnalité et de vieillissement ; Régime d'écoulement ; Dissipation des résidus médicamenteux.

Abstract

Wastewater Treatment Plants (WWTP) are considered as one of the most important pharmaceutical compound discharges into the environment. Since 2009, French Water Agencies, promote Surface Flow Treatment Wetlands (SFTWs) at the outlet of WWTPs, between the WWTP and the receiving aquatic environment but their removal efficiencies are not well investigated. To overcome these lacks of knowledge, pollutant removal efficiencies of 2 WWTP and their SFTW were monitoring during 2 years. In regard to pharmaceutical compounds (86), SFTW removal efficiency rates ranged from 30 to 70% with maximum values in summer and minimum values in winter. The SFTW removal efficiency contributions to WWTP were inferior to 30%. In addition, SFTW inflow reductions were correlated with an increase of drug compound concentrations in the outflow. Furthermore, there was a specific absorption of these micro pollutants by plants whereas there were dynamic interactions between sampled mud and drugs residues with an adsorption during summer and a release during winter.

Keywords: Surface Flow Treatment Wetland; Vertical Flow Constructed Wetland; Wastewater treatment Station; Wastewater; Drug compounds; Seasonality and aging effect; Flow pattern; Drug compounds distribution.