

*Risques et leviers d'action
relatifs aux rejets de
médicaments, détergents et
biocides dans les effluents*

BILAN ET ANALYSE DE CAMPAGNES DE MESURE DE LA DEGRADATION DES RESIDUS DE MEDICAMENTS EN RESEAU Galerie de Choully et essais pilote Bellecombe

Tâche 2.1 "Rejet et dégradation de médicaments " – Livrable L3-2

Auteurs :

Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI, INSA Lyon

Christel SEBASTIAN, INSA Lyon

Céline BECOUZE-LAREURE, INSA Lyon

Inès BOUGHERIOU, INSA Lyon

Vivien LECOMTE, GRAIE

Rémy BOURNIQUE, INSA Lyon

Emma PULOU, INSA Lyon

Léopold MAUDELONDE, INSA Lyon

Hervé PERIER-CAMBY, INSA Lyon

Richard PONCET, INSA Lyon

Responsable du livrable : Jean-Luc BERTRAND-KRAJEWSKI, INSA Lyon

9 mars 2021 – Version finale

Avec le soutien de :

Table des matières

1. Introduction	5
1.1 Objectif	5
1.2 Présentation des travaux effectués	5
1.2.1 Campagnes en réseau	5
1.2.2 Essais pilote	5
2. Tronçon de Bellecombe	6
2.1 Sélection du tronçon	6
2.2 Estimation du temps de transfert des effluents	8
2.3 Estimation de la proportion d'eau parasite au sein du tronçon	9
2.4 Conclusion	10
3. Recherche d'un tronçon expérimental	11
3.1 Critères de sélection et propositions reçues	11
3.2 Tronçon Bouclage Nord 2	13
3.3 Tronçon galerie de Chouilly	13
3.4 Résultats sur échantillons tests	17
3.5 Conclusion	18
4. Campagnes dans la galerie de Chouilly	20
4.1 Types de campagnes	20
4.1.1 Campagnes ponctuelles	20
4.1.2 Campagnes en continu	20
4.1.3 Campagnes avec dopage	21
4.1.4 Débitmétrie, traçage et temps de transfert dans la galerie de Chouilly	23
4.2 Résultats	29
4.2.1 MES	30
4.2.2 MES organiques	30
4.2.3 DBO ₅	31
4.2.4 DCO	31
4.2.5 COT	32
4.2.6 COD	32
4.2.7 NTK	33
4.2.8 NH ₄ ⁺	33
4.2.9 Nitrates	34
4.2.10 Nitrites	34
4.2.11 Phosphore total	35
4.2.12 Phosphates	35
4.2.13 Sulfates	36
4.2.14 pH	36
4.2.15 Paracétamol	37
4.2.16 Aténolol	37
4.2.17 Sulfaméthoxazole et ses métabolites	38
4.2.18 Propranolol	39
4.2.19 Carbamazépine	40
4.2.20 Kétoprofène	40
4.2.21 Diclofénac et ses métabolites	41
4.2.22 Acide salicylique	43
4.2.23 Ibuprofène	44
4.3 Conclusions	44
5. Essais pilotes à la Feyssine	45
5.1 Objectif	45
5.2 Description des pilotes	45
5.3 Essais de développement de biofilm	47
5.4 Médicaments dans les eaux usées en entrée de la STEU de la Feyssine	48
5.5 Résultats	50
5.6 Conclusions	52
6. Essais pilotes à Bellecombe	53
6.1 Installation des pilotes et tests préliminaires	53
6.2 Protocole expérimental	54

6.3 Analyses effectuées	54
6.4 Résultats	55
6.4.1 Introduction	55
6.4.2 Oxygène dissous.....	56
6.4.3 Température	57
6.4.4 Potentiel rédox.....	58
6.4.5 pH.....	59
6.4.6 MES.....	60
6.4.7 MVS	61
6.4.8 DBO ₅	62
6.4.9 DCO	63
6.4.10 COT.....	64
6.4.11 COD	65
6.4.12 NTK.....	66
6.4.13 NH ₄ ⁺	67
6.4.14 Phosphore total.....	68
6.4.15 Phosphates	69
6.4.16 Paracétamol	70
6.4.17 Ciprofloxacine	71
6.4.18 Aténolol.....	72
6.4.19 Sulfaméthoxazole et ses métabolites	73
6.4.20 Propranolol	76
6.4.21 Carbamazépine	77
6.4.22 Kétoprofène.....	78
6.4.23 Diclofénac et ses métabolites	79
6.4.24 Acide salicylique	83
6.4.25 Ibuprofène	84
6.4.26 Conclusions	84
6.5 Modélisation des cinétiques de transformation	85
6.5.1 Paracétamol	85
6.5.2 Acide salicylique	86
6.6 Etude de corrélation.....	88
6.6.1 Paracétamol	88
6.6.2 Acide salicylique	89
6.7 Conclusions	89
7. Conclusion générale	91
8. Références bibliographiques	92
9. Annexe 1	93
9.1 Bioessais effectués	93
9.2 Résultats des bioessais.....	93
9.3 Résultats des tests d'antibiorésistance	94

Remerciements

Les auteurs remercient les personnes suivantes pour leurs contributions et leurs participations aux visites et campagnes de terrain et aux essais pilotes : Thérèse Bastide (ENTPE), Raphaël Brand (Annemasse Agglo), Jean-Pierre Canler (INRAE Lyon), Isabelle Chatiliez (Annemasse Agglo), Michel Enggist (Etat de Genève), Frédéric Galley (SIG), Simon Lambert (SRB), Marine Laquaz (ENTPE), Sébastien Lhote (SIG), Eddie Meynaud (Suez), André Pasquier (SRB), Luc Patois (SRB), Jean-Marc Perret (INRAE Lyon), Laurent Pillard (Suez), Tanguy Pouzol (INSA Lyon), Audrey Roch (SRB), Valérie Schneider (Annemasse Agglo), Bénédicte Stumpf (CC Pays de Gex) et Alex Wahl (SIG).

Abréviations

ATE	Aténolol
AZT	Aztréonam
CAR	Carbamazépine
CC	Communauté de communes
CIP	Ciprofloxacine
COD	Carbone organique dissous
COT	Carbone organique total
DBO ₅	Demande biologique en oxygène à 5 jours
DCF	Diclofénac
DCF-4HO	4-hydroxy diclofénac
DCF-5HO	5-hydroxy diclofénac
DCF-impE	1,3-Dihydro-2H-indol-2-one (DCF impurity E)
DCO	Demande chimique en oxygène
ECO	Econazole
EH	Equivalent habitant
ETH	Ethinylestradiol
IBU	Ibuprofène
KET	Kétoprofène
LD	Limite de détection
LQ	Limite de quantification
MER	Meropenem
MES	Matières en suspension
MVS	Matières volatiles en suspension
NH ₄ ⁺	Ammonium
NO ₂	Nitrite
NO ₃	Nitrate
NTK	Azote total Kjeldahl
PAR	Paracétamol
PO ₄ ³⁻	Phosphate
PRO	Propranolol
SAL	Acide salicylique
SIG	Services Industriels de Genève
SMX	Sulfaméthoxazole
SMX-impA	N4-acetyl-sulfaméthoxazole (SMX impurity A)
SRB	Syndicat des eaux des Rocailles et de Bellecombe
STEU	Station de traitement des eaux usées
VAN	Vancomycine

1. INTRODUCTION

1.1 OBJECTIF

Les travaux présentés dans ce rapport final font partie de la Tâche 2.1 "Rejets et dégradation de médicaments en réseau d'assainissement" du projet RILACT. Ils ont pour objectif de détecter et, le cas échéant, de quantifier les transformations et dégradations éventuelles des résidus de médicaments lors de leur transfert en réseau d'assainissement gravitaire, en conditions aérobies. Il comporte deux volets complémentaires : d'une part des campagnes de terrain en réseau, d'autre part des essais pilotes en conditions contrôlées.

Ce rapport présente successivement les sites expérimentaux, les campagnes de mesures, les résultats bruts obtenus, leur traitement et leur analyse.

1.2 PRESENTATION DES TRAVAUX EFFECTUES

1.2.1 Campagnes en réseau

Dans une première étape, un tronçon de réseau avec le plus long parcours possible sans branchements a été recherché sur le réseau d'assainissement situé en amont de la STEU de Bellecombe, afin de pouvoir comparer les données sur ce tronçon avec celles de l'ensemble des campagnes réalisées en entrée de la STEU. Un seul tronçon envisageable a été identifié en amont de la Tour de Bellecombe. Une étude préliminaire (Chapitre 2) a montré que ce tronçon était beaucoup trop court pour que des différences amont-aval puissent être observées. Il a donc été abandonné. Une recherche d'autres tronçons plus adaptés a été lancée sur le secteur de Genève – Annemasse. Deux tronçons ont été présélectionnés comme potentiellement intéressants et, après étude préliminaire, la galerie de Choully a été retenue comme étant le site le plus approprié (Chapitre 3). Plusieurs campagnes de mesures ont ensuite été effectuées dans la galerie de Choully (Chapitre 4).

1.2.2 Essais pilote

Pour des raisons de proximité géographique par rapport au laboratoire DEEP de l'INSA Lyon et à l'ISA, et de commodités d'accès et de travail, les essais pilotes¹ ont débuté dans la halle d'essais INRAE de la STEU de la Feysine à Villeurbanne (Chapitre 5), où l'alimentation directe des pilotes en eaux usées dégrillées était très pratique. Toutefois, il est apparu que les conditions opérationnelles n'étaient pas satisfaisantes : en effet, le réseau d'assainissement en amont de la STEU de la Feysine est très long, avec des temps de séjour importants des effluents en réseau, conduisant à des conditions anaérobies des eaux usées alimentant les pilotes, ce qui était incompatible avec les objectifs visés. Nous avons donc effectué une pré-étude des effluents à l'entrée de la STEU de Bellecombe, où les pilotes ont été déménagés et où des campagnes ont finalement pu être conduites dans des conditions satisfaisantes (Chapitre 6).

¹ Les essais pilotes sur la STEU de Bellecombe n'ont pu être réalisés que très tardivement, en toute fin de projet, en raison du départ prématuré au bout de quelques mois à peine des deux personnes recrutées successivement en CDD sur le projet RILACT, pour cause de contrats en CDI obtenus par ailleurs. Ces imprévus ont conduit à des périodes de latence et à des retards importants, avant de pouvoir recruter des étudiant(e)s, durant quelques mois et/ou à temps partiel, afin de pouvoir réaliser un nombre plus réduit d'expérimentations.

2. TRONÇON DE BELLECOMBE

2.1 SELECTION DU TRONÇON

Afin de mesurer les transformations / dégradations des résidus de médicaments en réseau gravitaire et en conditions aérobies, un tronçon avec le plus long parcours possible sans branchements a été recherché sur le réseau d'assainissement situé en amont de la STEU de Bellecombe, permettant ainsi de comparer les données sur ce tronçon avec celles de l'ensemble des campagnes réalisées (Sipibel, 2016) en entrée de la STEU.

Le 2 avril 2015, une réunion au Syndicat des eaux des Rocailles et de Bellecombe (SRB) a permis d'étudier l'ensemble du plan du réseau d'assainissement. Un tronçon d'environ 900 m de long pouvant convenir pour une première campagne test a été identifié, le long de la route de Findrol (D94A), sur la commune de Reignier-Esery, le point le plus aval du tronçon se situant à quelques mètres de la Tour de Bellecombe, un peu en amont du croisement avec la D903 (Figure 1). Ce tronçon, un des plus longs du réseau, collecte les eaux d'une population assez importante et ne reçoit aucun apport supplémentaire sur toute sa longueur. Cependant, sa longueur a paru d'emblée un peu courte pour les objectifs visés.

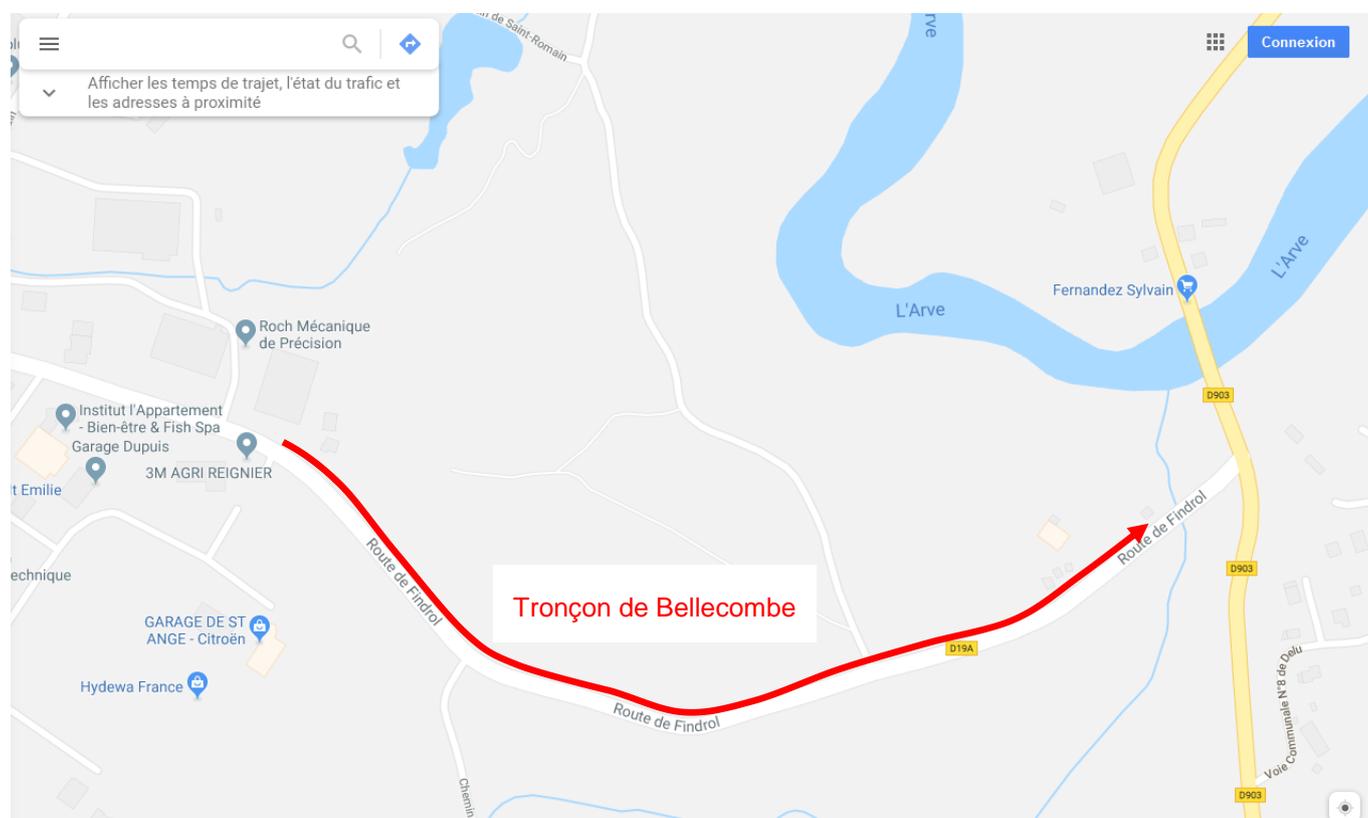


Figure 1. Localisation du tronçon de Bellecombe identifié sur plan le long de la route de Findrol.
La flèche indique le sens de l'écoulement.

Une visite préparatoire du tronçon a eu lieu le 3 juin 2015, avec les objectifs suivants :

- Parcourir le tronçon et étudier le dispositif de prélèvement à mettre en place.
- Estimer le temps de transfert des effluents entre les points amont et aval du tronçon.
- Prendre des échantillons d'eau potable, d'eau parasite et d'eaux usées pour déterminer la proportion d'eau parasite dans le réseau d'assainissement à l'aide du ratio isotopique $\delta O^{18}/O^{16}$ (si les valeurs expérimentales locales le permettent).
- Prendre des échantillons d'eau/biofilm/sédiment pour des tests préliminaires.

L'exploration du tronçon initial a permis de détecter un branchement non répertorié sur le plan, et de constater que certains regards étaient situés en pleine chaussée, rendant délicate toute intervention sur site, ce qui a finalement conduit à ne retenir que la partie aval du tronçon initialement sélectionné, d'un diamètre de 300 mm sur une longueur de 664,5 m (Figure 2). Les deux points amont et aval retenus sont situés en bord de chaussée, faciles d'accès, avec la possibilité d'installer facilement du matériel de prélèvement (Figure 3 et Figure 4).

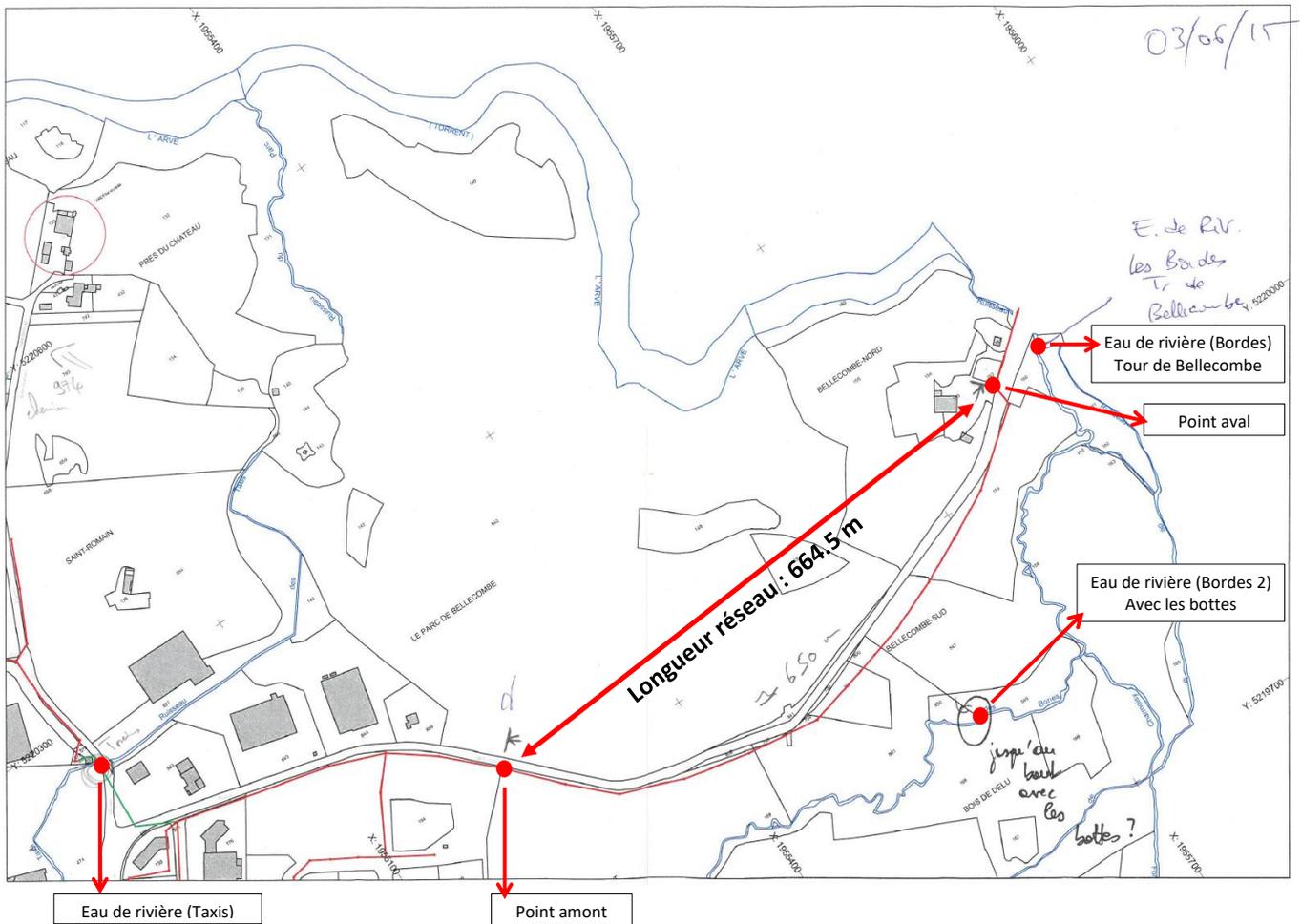


Figure 2. Tronçon de Bellecombe final de 664,5 m de longueur.
Les cercles rouges indiquent les points de prélèvement pour les analyses isotopiques.



Figure 3. Regard amont du tronçon de Bellecombe hors de la chaussée. A gauche : vue générale, à droite : vue du regard.



Figure 4. Regard aval du tronçon de Bellecombe en bord de chaussée. A gauche, vue générale ; à droite, Tour de Bellecombe.

2.2 ESTIMATION DU TEMPS DE TRANSFERT DES EFFLUENTS

Le temps de transfert des effluents le long du tronçon est estimé de deux manières :

- Par une estimation visuelle grossière des vitesses d'écoulement dans les canalisations.
- Par des traçages au sel de déverglaçage (Lepot *et al.*, 2011, 2014).

L'estimation visuelle des vitesses d'écoulement au droit des regards amont et aval est d'environ 1,0 à 1,2 m/s. Compte tenu de la longueur du tronçon, le temps de transport est de l'ordre de 10 à 12 minutes. Les pentes du réseau sont fortes, ce qui explique ces vitesses élevées. Cette première approche indique donc un temps de transport très court.

Un premier traçage au sel est effectué par injection instantanée, dans le regard amont, d'environ 1 kg de sel dissous dans 5 L d'eau. L'observation en continu de la conductivité (conductimètre WTW portable non étalonné) dans le regard aval montre des valeurs qui fluctuent autour de 4,8 mS/cm, puis un pic à 5,5 mS/cm observé 11 min 40 s après l'injection amont, suivi d'un retour un peu plus lent vers 4,9 mS/cm dans la minute suivante. Toutefois, ce pic reste faible et peu significatif, car la masse de sel injectée est insuffisante. Il est donc décidé de procéder immédiatement à un deuxième traçage.

Pour le deuxième traçage (Figure 5), plus de 7 kg de sel de déverglaçage fourni par les services locaux des routes du Conseil Général sont dissous dans une quinzaine de litres d'eau injectée de façon instantanée dans le regard amont. La conductivité est mesurée en continu dans le regard aval. Les valeurs sont notées manuellement sur le terrain et leur lecture est interrompue après 13 min car le pic était parfaitement identifiable. Les résultats sont illustrés Figure 6.



Figure 5. Traçage au sel pour l'estimation du temps de transfert dans le tronçon de Bellecombe. A gauche, préparation de la saumure ; à droite, mesurage de la conductivité.

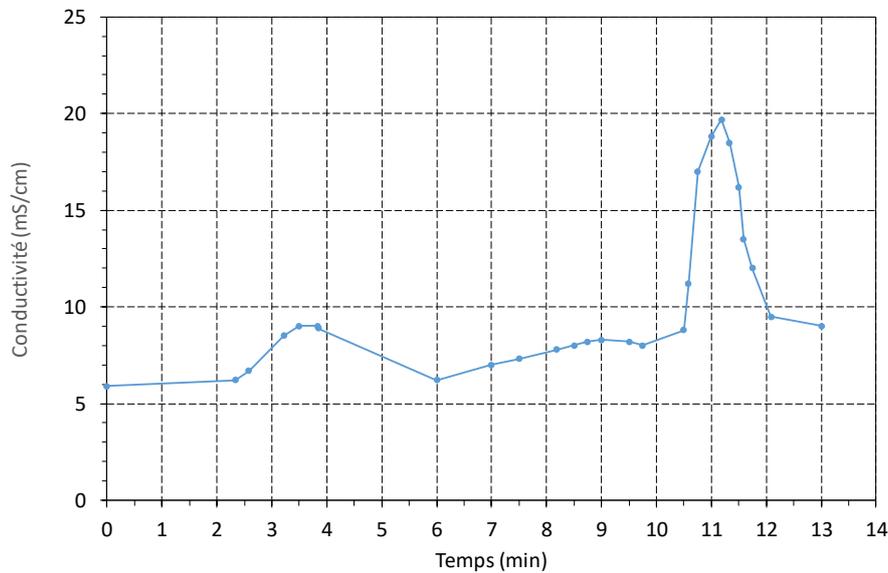


Figure 6. Passage du pic de conductivité vers $t = 11$ min lors du deuxième traçage au sel dans le tronçon de Bellecombe.

Avant injection, la conductivité dans le regard aval fluctue entre 6 et 8 mS/cm. Un premier pic non significatif (i.e. ne correspondant pas au traçage) est observé vers 3 min 30 s. Le pic typique correspondant au traçage est bien visible à pratiquement 20 mS/cm à 11 min 10 s. Cela correspond à une vitesse moyenne d'écoulement sur le tronçon de 1,09 m/s. Le temps de transfert estimé à environ 11 min entre les deux regards est trop court pour étudier des phénomènes de transformation / dégradation des résidus de médicaments en réseau.

2.3 ESTIMATION DE LA PROPORTION D'EAU PARASITE AU SEIN DU TRONÇON

Le tronçon étudié est particulièrement non étanche et infiltre des eaux parasites, en particulier sur la partie située dans les bois où les racines ont créé de nombreuses fissures. Plusieurs échantillons d'eau ont donc été prélevés (voir Figure 2) afin d'estimer la proportion d'eau parasite d'infiltration par la méthode du ratio isotopique $\delta^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'oxygène de l'eau (de Bénédictis et Bertrand-Krajewski, 2005) :

- Eau du réseau (point aval).
- Eau du robinet.
- Eau de la nappe.
- Eau de trois cours d'eau du secteur (potentiellement « la même eau » que la nappe).

Les résultats de ces analyses, réalisées par le BRGM d'Orléans, sont donnés Tableau 1.

Tableau 1. Résultats des analyses isotopiques. L'échantillon 15E 177 a été filtré à 0,45 μm pour l'analyse.

Nb	Réf. Labo	ECHANTILLON	DATE de Prélèvement	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ vs SMOW ($\pm 0.1\text{‰}$)
1	15E 177	AVAL TOUR de BELLECOMBE (eau usée)	03/06/2015	-9.8
2	15E 178	RIVIERE BORDES (Tour de Bellecombe)	09/06/2015	-10.2
3	15E 179	RIVIERE BOTTES	03/06/2015	-10.3
4	15E 180	RUISSEAU des TAXIS	03/06/2015	-9.0
5	15E 181	LE POULPE (eau du robinet)	03/06/2015	-9.5
6	15E 182	PUITS 974 - ch. SAINT ROMAIN	03/06/2015	-9.7

La fraction b d'eau d'infiltration dans les eaux usées est calculée par la relation suivante (de Bénédictis et Bertrand-Krajewski, 2005) :

$$b = \frac{\delta_T - \delta_{WW}}{\delta_{INF} - \delta_{WW}} \quad \text{Eq. 1}$$

avec δ_T , δ_{WW} et δ_{INF} les ratios isotopiques respectivement des eaux usées, de l'eau potable et des eaux d'infiltration.

En prenant $\delta_T = -9,8$ (regard aval du tronçon), $\delta_{WW} = -9,5$ (eau du robinet au Poulpe) et en considérant que les eaux d'infiltration ont un rapport isotopique égal au rapport moyen des eaux des rivières proches du réseau, $\delta_{INF} = -10,25$, on obtient $b = 0,4$. Les eaux d'infiltration représenteraient donc environ 40 % des eaux transitant dans le réseau d'assainissement, ce qui contribue à augmenter les débits dans le réseau et réduire le temps de transfert.

2.4 CONCLUSION

Le tronçon de Bellecombe initialement sélectionné s'avère trop court (664,5 m), avec des temps de transfert de l'ordre de quelques minutes (11 min au moment des traçages en milieu de matinée) et une forte dilution par des eaux parasites d'infiltration. Dans ces conditions, effectuer des campagnes de prélèvements sur ce tronçon pour détecter d'éventuelles transformations / dégradations des résidus de médicaments en réseau ne nous paraît pas judicieux. Le site est donc abandonné et un autre tronçon doit être recherché.

3. RECHERCHE D'UN TRONÇON EXPERIMENTAL

3.1 CRITERES DE SELECTION ET PROPOSITIONS REÇUES

Pour trouver un nouveau tronçon de réseau après l'abandon de celui de Bellecombe (chapitre 2), une liste des caractéristiques recherchées a été établie en octobre 2015 (Figure 7) et diffusée aux partenaires de l'observatoire SIPIBEL ainsi qu'à différents maîtres d'ouvrage et gestionnaires de la région.

Critères de sélection d'un tronçon de réseau

(certains critères peuvent être contradictoires, un compromis sera nécessaire).

1. Tronçon aussi long que possible (plusieurs km), sans apports en route ou avec des apports négligeables.
2. Tronçon situé autant que possible en tête de réseau (c'est-à-dire aussi proche que possible des lieux des rejets : habitations, raccordements) afin que les effluents aient parcouru la distance la plus courte possible depuis les points de rejets pour éviter que les transformations bio-physico-chimiques les plus rapides aient eu lieu avant que les effluents arrivent dans le tronçon.
3. Effluents majoritairement de type eaux usées domestiques, pas de rejets industriels significatifs qui ne seraient pas compatibles avec des eaux usées domestiques.
4. Réseau séparatif eaux usées de préférence, avec le moins d'eaux claires parasites possible.
5. Ecoulement gravitaire dans le tronçon, conditions aérobies (pas de section en charge).
6. Diamètre des conduites approximativement compris entre 1 m et 2 m.
7. Accès facile (de préférence) aux regards amont et aval du tronçon, éventuellement à des regards intermédiaires.
8. Présence de biofilm sur les parois des regards d'accès (critère bonus).
9. Accès au réseau électrique 220 V pas trop loin des regards d'accès amont et aval (critère super bonus).

Figure 7. Critères de sélection d'un tronçon de réseau pour la tâche 2.1 du projet RILACT.

Nous avons reçu sept propositions, résumées dans le

. Deux tronçons (Figure 8) ont été présélectionnés en novembre 2015 pour des visites sur site : le tronçon Bouclage Nord 2 d'Annemasse Agglo (proposition n°6) et la galerie de Chouilly de la Communauté de Communes du Pays de Gex (proposition n°7). Les visites sur site ont eu lieu en février 2016, incluant le parcours le long du tronçon, la vérification des accès et des conditions pour des expérimentations futures, la possibilité d'accès à des données existantes (plans, débits, campagnes antérieures effectuées pour d'autres raisons, etc.) et les prélèvements d'échantillons tests et de biofilms sur les parois pour évaluer les ordres de grandeur des concentrations en médicaments, l'écotoxicité et l'antibiorésistance.



Figure 8. Localisation des deux tronçons présélectionnés. A gauche, galerie de Chouilly ; à droite collecteur Bouclage Nord 2.

Tableau 2. Propositions de tronçons expérimentaux pour la tâche 2.1 du projet RILACT.

N°	Nom du tronçon	Commune	Longueur	Diamètre	nb hab raccordés	Apports	Commentaires	Choix	Contact	Organisme
1	Scientrier EU	Scientrier	1 km	?	environ 50 familles	RAS		NON retenu	Simon Lambert	SRB
2	Arbusigny - Pers Jussy	Arbusigny - Pers Jussy	1,5 km	?	pas mal...	fruitière juste en amont		NON retenu	Simon Lambert	SRB
3	Pers-Jussy - Reignier	Pers-Jussy - Reignier	0,9 km	?	?	?		NON retenu	Simon Lambert	SRB
4	Oybele	Annemasse Agglo	1,2 km	1000 mm	?	déchèterie, 2 habitations, parking gens du voyage	unitaire	NON retenu	Isabelle Chatillez Raphaël Brand	Annemasse Agglo
5	Boudage Nord 1	Annemasse Agglo	1,1 km	600 mm	?	qqes maisons + eaux claires parasites	séparatif EU, accès à l'électricité	NON retenu	Isabelle Chatillez Raphaël Brand	Annemasse Agglo
6	Boudage Nord 2	Annemasse Agglo	1,8 km	500 puis 600 mm	?	tennis + hameau + eaux claires parasites	séparatif EU, travaux prévus prochainement	NON retenu	Isabelle Chatillez Raphaël Brand	Annemasse Agglo
7	Galerie de Chouilly	entre la CC pays de Gex et Genève	2,3 km	2900 mm (ou 2500 mm - a confirmer)	60 000 EH très en amont, 12 communes concernées, qqes industries (comme Technopole à Thoiry juste en amont)	RAS (ou négligeable) Galerie enterrée	<p>dessableur en entrée et débitmètre en sortie</p> <p>Mise en charge possible (9 événements en 2015 - tx de remplissage de 3% à 25%).</p> <p>- Accès facile à l'amont (B. Stumpf) et difficile à l'aval (A. Wahl)</p> <p>- dégagement H₂S possible (ventilation mécanique avant visite)</p> <p>- débit moyen de 15 000 m³/j</p> <p>- 2 bilans sont effectués tous les mois (1 simple DBO₅/DCO/MES/pH et 1 complet idem+NH₄+NTK+PT) => côté France</p> <p>- partie française (St. Genis Pouilly) située à 1h de la STEP de Bellecombe</p>		Bénédicte Stumpf Axel Wahl	CC Pays de Gex SIG Genève

3.2 TRONÇON BOUCLAGE NORD 2

Le tronçon Bouclage Nord 2 d'Annemasse Agglo est représenté Figure 9. Il a été visité sur toute sa longueur de 1,8 km le 2 février 2016. Les diamètres varient de 500 à 600 mm de l'amont vers l'aval. Le collecteur possède quelques branchements de faible importance sur son linéaire, notamment ceux d'un petit hameau et d'un terrain de tennis. Il se situe pour l'essentiel en bordure d'un chemin rural, il est donc facile d'accès. En revanche, au point amont (Figure 10), le regard d'accès est profond de plusieurs mètres et donc difficile à utiliser pour des campagnes de mesure. Au point aval, le regard est sous chaussée dans une zone avec un certain trafic et n'était pas accessible le jour de la visite. L'idéal serait donc de raccourcir un peu la longueur du tronçon expérimental pour remonter vers l'amont sur un point d'accès plus simple. Des travaux de réhabilitation sont prévus à échéance de quelques mois, ce qui est susceptible de compliquer nos expérimentations. Il n'existe pas de données de suivi des débits ou de campagnes de qualité des eaux dans ce collecteur.

Un échantillon test a été collecté le 02/02/2016 vers 15 h dans le regard amont. Les résultats des analyses sont fournis au paragraphe 3.4.



Figure 9. Vue générale du tronçon Bouclage Nord 2 d'Annemasse Agglo.



Figure 10. Accès au regard amont du tronçon Bouclage Nord 2 d'Annemasse Agglo.

3.3 TRONÇON GALERIE DE CHOULLY

Le tronçon galerie de Chouilly est un collecteur transfrontalier : il permet de transférer les eaux usées d'environ 60 000 EH de la CC du Pays de Gex en France vers la STEU de Genève en Suisse (Figure 11). Entre le regard amont et le regard aval le plus facilement accessible (regard OH121), la longueur totale est de 2 685 m. La galerie proprement dite, sous la butte de Chouilly (Figure 12), est à surface libre et a une longueur de 2 300 m et un diamètre de 2,9 m. Elle se termine par une chambre suivie d'une conduite fermée équipée d'un débitmètre électromagnétique Krohne (Figure 13). Par temps sec, le débit est intégralement transféré vers l'aval. En cas de surcharge hydraulique, la chambre en fin de galerie sert de stockage temporaire des effluents avec vidange à débit régulé. La galerie est suivie à l'aval d'un collecteur plus classique de diamètre 0,9 m sur une longueur de 385 m en zone agricole (Figure 14 et Figure 15).

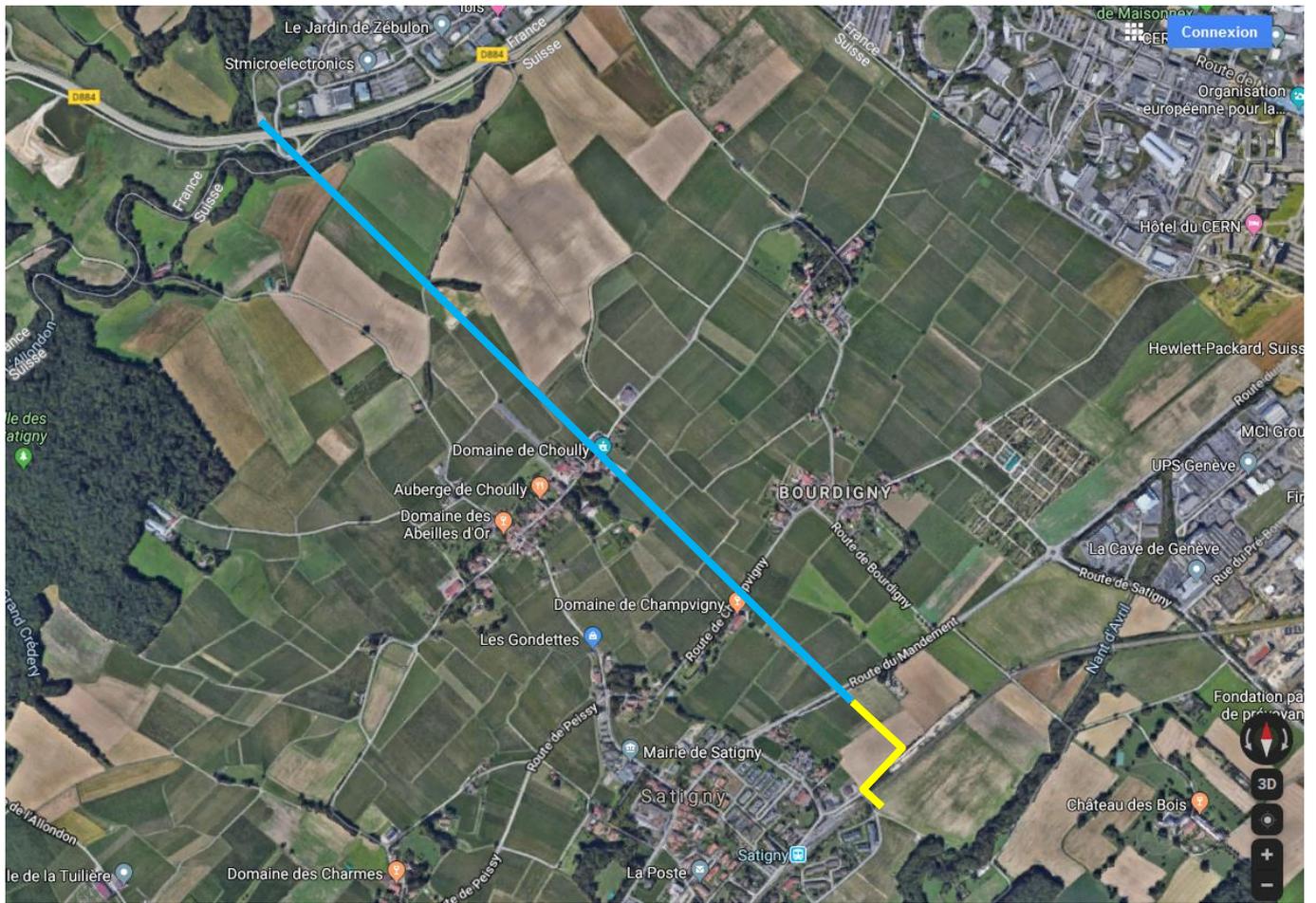


Figure 11. Vue générale du tronçon galerie de Chouilly. En bleu : galerie de Chouilly (2 300 m) ; en jaune : réseau aval (385 m).

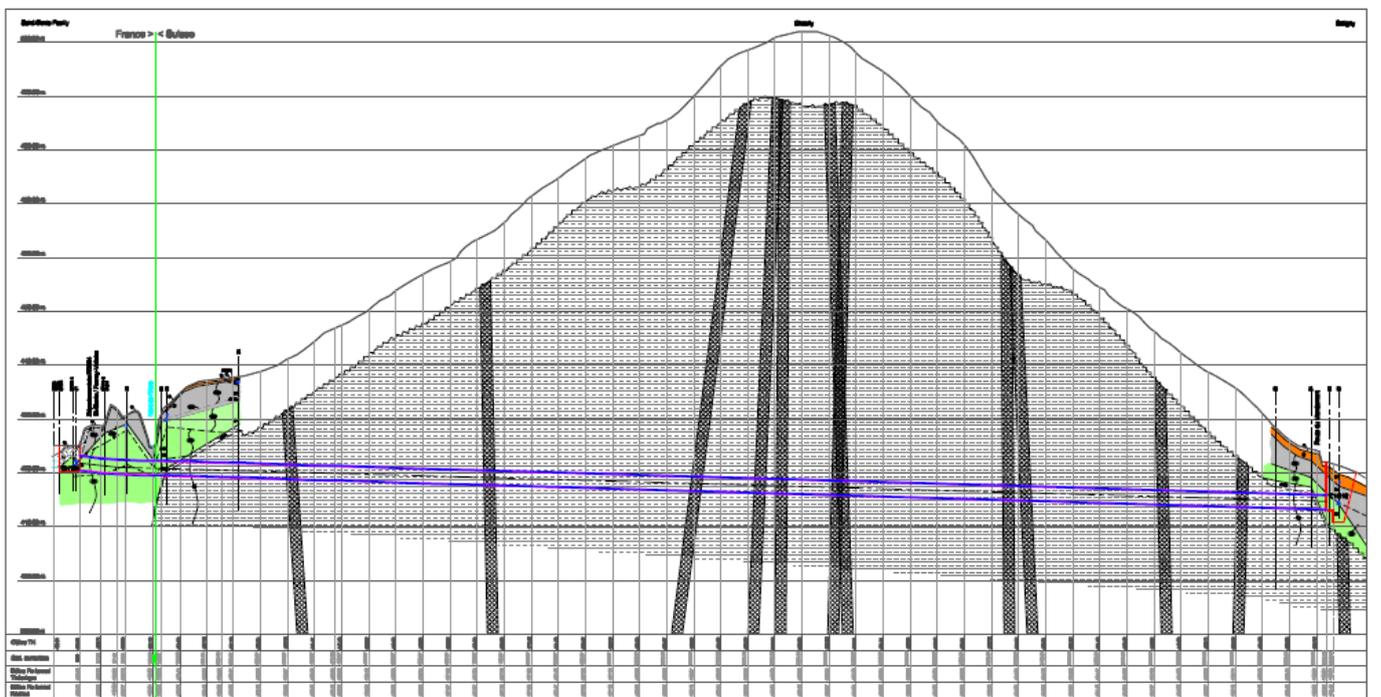


Figure 12. Profil en long de la galerie de Chouilly (source : CC du Pays de Gex).



Figure 13. Conduite fermée en sortie de la galerie de Chouilly (à gauche) et débitmètre électromagnétique Krohne associé (à droite).

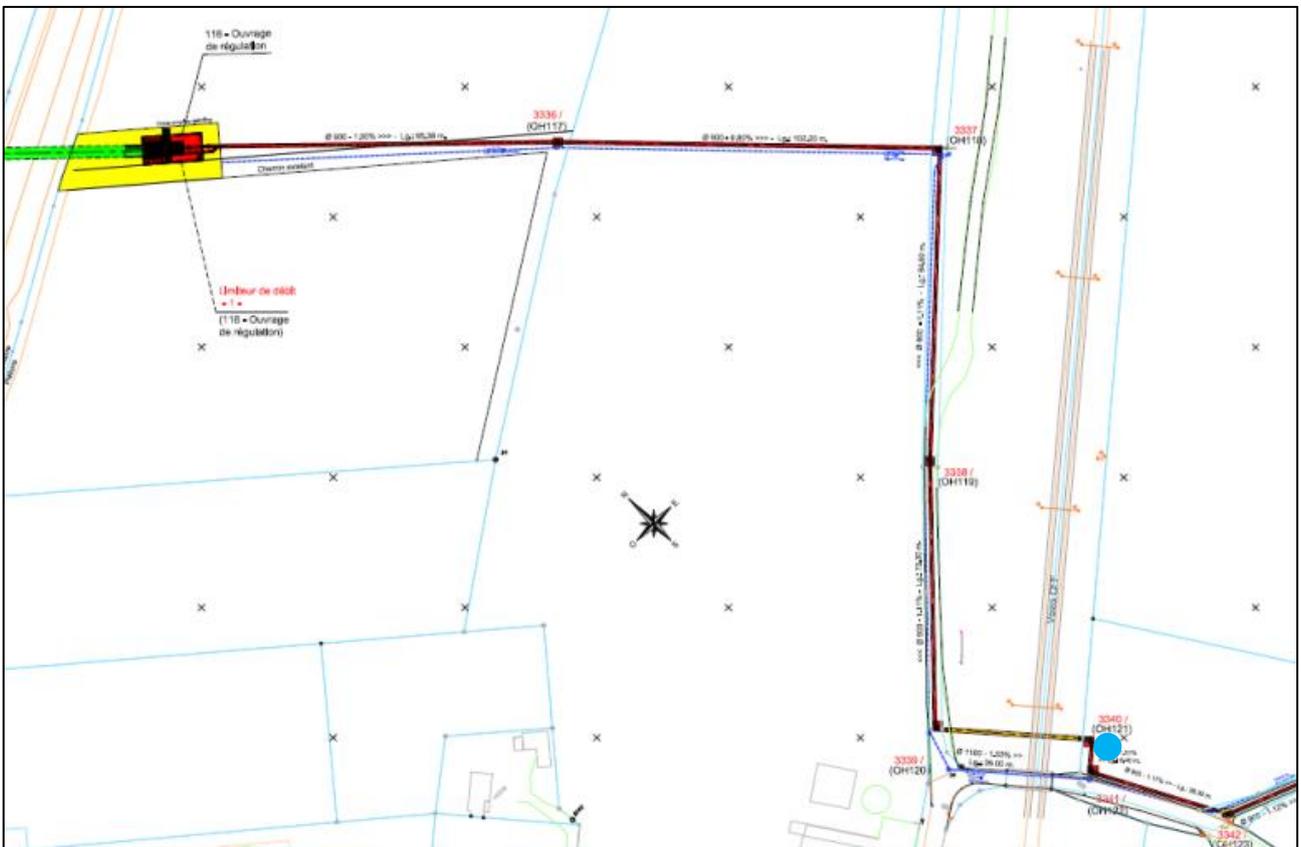


Figure 14. Collecteur à l'aval de la galerie de Chouilly. En rouge en haut à gauche : local technique à l'extrémité aval de la galerie de Chouilly ; cercle bleu en bas à droite : regard aval de prélèvement OH121 (source : SIG).

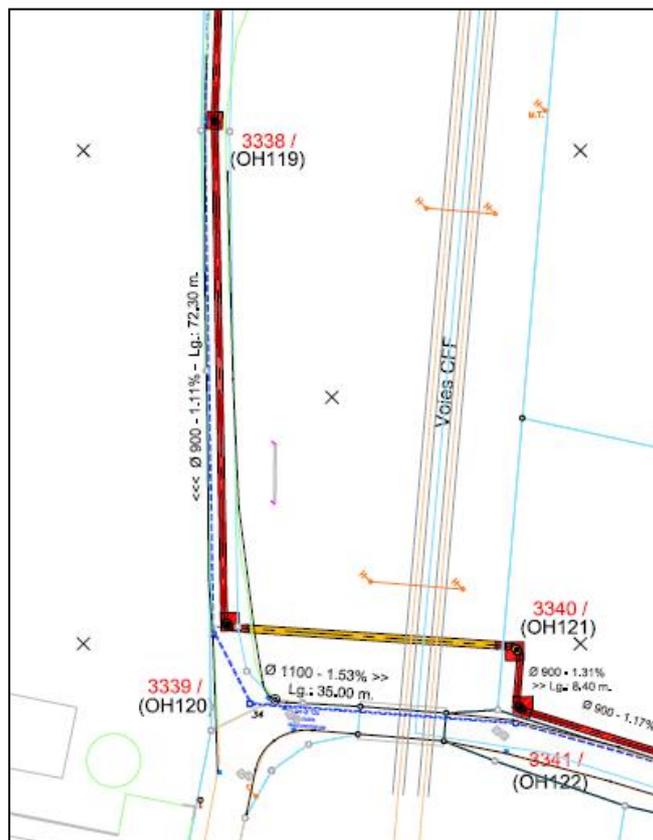


Figure 15. Collecteur à l'aval de la galerie de Chouilly : détail sur les regards aval OH 119, OH 120 et OH121 (source : SIG).



Figure 16. Entrée de la galerie de Chouilly (à gauche : extérieur ; à droite : intérieur).



Figure 17. Vues du regard OH121.

La galerie est visitable, facile d'accès à l'amont avec une grande chambre de visite (Figure 16). Les SIG (Services Industriels de Genève) nous ont permis l'accès au tronçon aval, et notamment au regard OH121 situé sur un terrain agricole en bordure du chemin de Pré-Gentil (Figure 17). Par ailleurs, il existe deux stations de mesure du débit en continu : un débitmètre est installé en amont côté français, et un second est installé en aval côté suisse. Des campagnes de mesure de la qualité des eaux sont également effectuées périodiquement par le gestionnaire côté français. L'ensemble de ces données est mis à notre disposition par la CC du Pays de Gex. A titre d'illustration, la Figure 18 montre la chronique pluie-débit à l'entrée de la galerie pour l'année 2015. On observe bien la réponse hydrologique du réseau unitaire aux événements pluvieux. Le volume journalier moyen en entrée de la galerie est de 8 025 m³/j (gamme observée de 4 425 à 34 009 m³/j, percentile 95 = 15 424 m³/j). La concentration moyenne en MES est de 298 mg/L (gamme observée de 88 à 820 mg/L, percentile 95 = 580 mg/L).

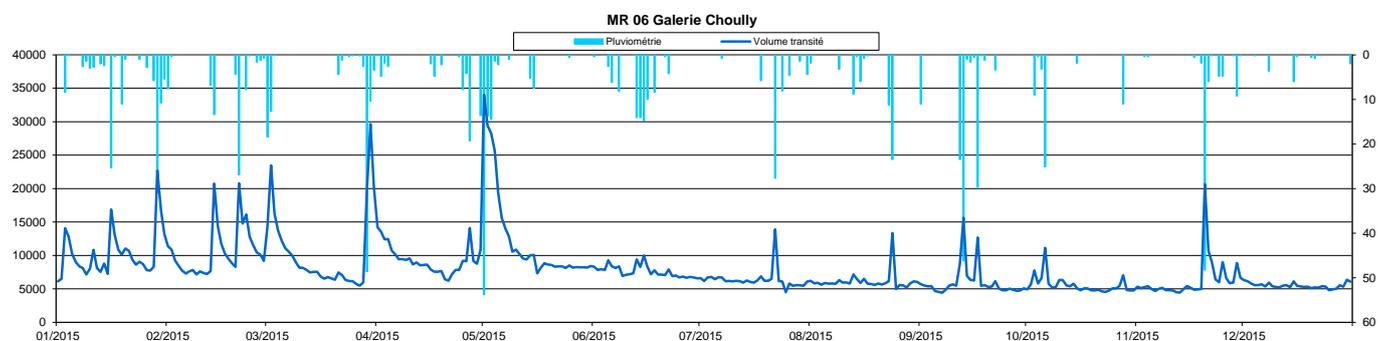


Figure 18. Chronique 2015 des précipitations et du débit en entrée de la galerie de Chouilly (source : CC Pays de Gex).

Un échantillon test a été collecté le 02/02/2016 vers 10h30 à l'amont de la galerie. Les résultats des analyses sont fournis au paragraphe 3.4.

3.4 RESULTATS SUR ECHANTILLONS TESTS

Seuls les résultats des analyses physico-chimiques sont donnés **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (les résultats d'écotoxicité et d'antibiorésistance sont donnés à titre de complément d'information en annexe 1). Ils sont illustrés Figure 19 et Figure 20.

Tableau 3. Résultats des analyses physico-chimiques sur les échantillons tests prélevés le 02/02/2016 dans les regards amont du tronçon Bouclage Nord 2 et de la galerie de Chouilly.

Paramètre classique		LoQ (mg/L)	Annemasse (mg/L)	Chouilly (mg/L)
MES		2	260	110
DBO5		4	332	112
DCO		10	686	300
NTK		0.5	48	32.9
N-NH4+		0.5	31.5	26.8

Médicament	LoD (ng/L)	LoQ (ng/L)	Annemasse (ng/L)	Chouilly (ng/L)
Paracétamol	1	12	104750	69550
Atenolol	1	4	1070	< LoQ
Ciprofloxacine	4	35	< LoD	< LoD
Sulfaméthoxazole	1	6	139.5	< LoD
Propranolol	0.2	1	241.5	88.05
Carbamazépine	0.2	1	118	47.1
Ketoprofène	1	10	1300	584
Econazole	1	1	91.5	11.35
Diclofenac	1	5	998.5	453
Acide salicylique	1	13	899	950
Ibuprofène	0.2	0.5	7905	1158
Ethinylestradiol	0.4	7	< LoD	< LoD
Meropenem	8	50	< LoD	< LoD
Aztreonam	8	50	< LoD	< LoD
Vancomycine	8	50	< LoD	< LoD

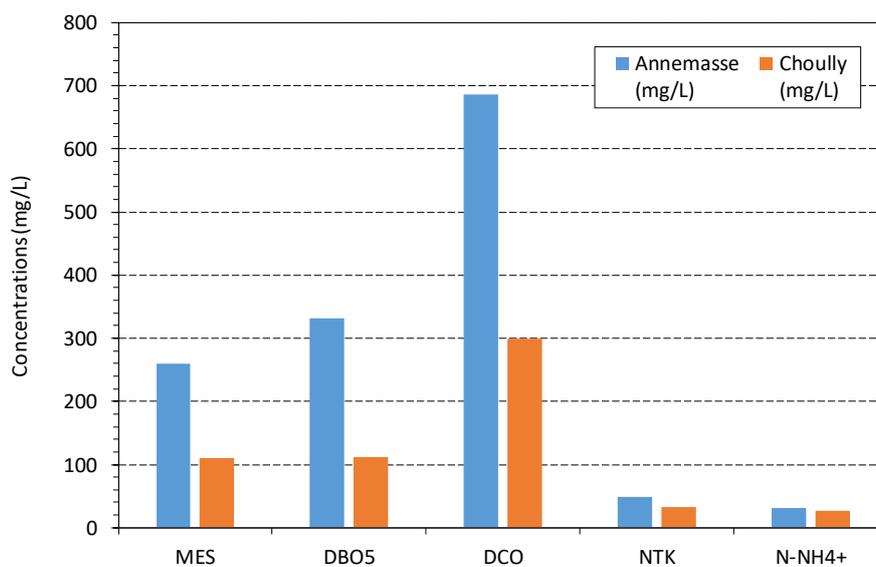


Figure 19. Concentrations en polluants classiques dans les échantillons tests du tronçon Bouclage Nord 2 et de la galerie de Chouilly.

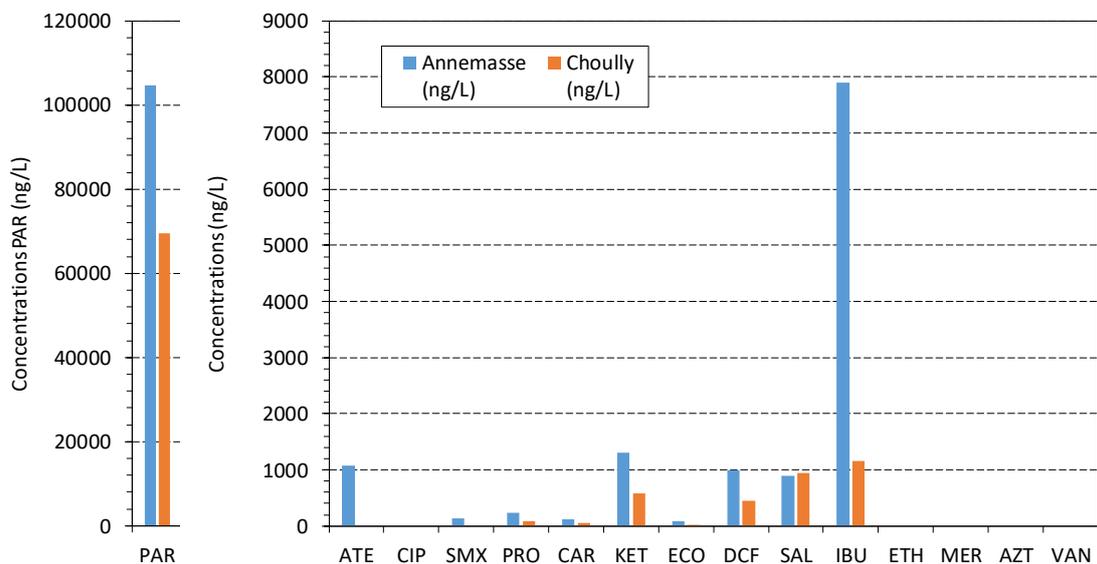


Figure 20. Concentrations en médicaments dans les échantillons tests du tronçon Bouclage Nord 2 à Annemasse et de la galerie de Chouilly (axe du paracétamol séparé).

Lors du prélèvement dans la galerie de Chouilly le 02/02/2016, le débit journalier était de 20 750 m³/j, et dans la tranche 11h-12h de 21 000 m³/j. Cette valeur de débit élevée est due aux événements pluvieux importants des jours précédents. Le débit journalier de 20 000 m³/j n'a été dépassé que 11 fois sur toute l'année 2015, ce qui correspond à 3 % des valeurs. Les eaux usées de la galerie de Chouilly étaient donc significativement mélangées à des eaux pluviales et d'infiltration durant le prélèvement de l'échantillon test, ce qui explique que les concentrations observées (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) sont presque toutes nettement inférieures à celles observées sur le tronçon Bouclage Nord 2 à Annemasse (MES, DCO, DBO₅, NTK, PRO, CAR, KET, ECO, DCF, IBU), voir inférieures à la LD (ATE, CIP, SMX). Seules les concentrations en NH₄⁺ et SAL sont similaires sur les deux sites. Les concentrations en CIP et VAN sont inférieures à la LD. Enfin, comme pour les autres campagnes SIPIBEL, les concentrations en ETH, MER et AZT sont toutes inférieures à la LD.

3.5 CONCLUSION

Une réunion de bilan le 25/03/2016 a conduit à sélectionner la galerie de Chouilly comme tronçon expérimental pour le suivi des transformations / dégradations des résidus de médicaments en réseau d'assainissement gravitaire. En effet, par rapport au tronçon Bouclage Nord 2 d'Annemasse, la longueur sans branchement est supérieure, les conditions d'accès et de prélèvements sont plus pratiques, et on dispose de données débitométriques en continu. Si les campagnes sont effectuées durant des jours secs sans précipitations antérieures, les concentrations devraient être nettement supérieures à celles observées dans l'échantillon test du 02/02/2016. En revanche, la galerie étant transfrontalière et exploitée par deux entités différentes (Suez pour la CC du Pays de Gex en France et les SIG en Suisse), la préparation et la coordination des campagnes devront être largement anticipées pour s'assurer de la disponibilité de tous les intervenants au même moment en amont et en aval de la galerie, et pour l'ouverture des regards en aval de la galerie.

4. CAMPAGNES DANS LA GALERIE DE CHOULLY

4.1 TYPES DE CAMPAGNES

Au total, 15 campagnes de prélèvements ont été effectuées dans la galerie de Chouilly, comme indiqué Tableau 4. Les campagnes de prélèvement sont de trois types différents, décrits dans les paragraphes suivants.

Tableau 4. Liste des campagnes effectuées dans la galerie de Chouilly.

Campagnes ponctuelles		Campagnes en continu	
nr	Date	nr	Date
1	06/07/2016 09:22	10	15/03/2017 08:30
2	06/07/2016 10:23	11	15/03/2017 11:40
3	06/07/2016 10:45	12	05/04/2017 08:30
4	15/11/2016 08:35	13	05/04/2017 11:31
5	15/11/2016 09:32		
6	15/11/2016 10:30	Campagnes avec dopage	
7	08/12/2016 08:40	nr	Date
8	08/12/2016 09:30	14	10/05/2017 12:24
9	08/12/2016 10:30	15	10/05/2017 13:10

4.1.1 Campagnes ponctuelles

Les campagnes 1 à 9 sont des campagnes ponctuelles : un premier échantillon ponctuel de 20 L est prélevé en entrée de la galerie au temps t et un second échantillon ponctuel de 20 L est prélevé dans le regard aval OH121 au temps $t+T$, avec T le temps de transfert des effluents entre l'entrée de la galerie et le regard aval. La valeur de T dépend du débit et son estimation est fondée à la fois sur le débit mesuré et sur des campagnes de traçage. On prélève ainsi à l'aval un échantillon correspondant aux effluents prélevés en entrée qui ont mis un temps T pour rejoindre le regard OH121. Le temps de transfert T est de l'ordre de 40 min pour toutes les campagnes (voir paragraphe 4.1.4). La durée nécessaire pour prélever 20 L d'échantillon est d'environ 6 minutes. Une analyse des profils de débit journalier a conduit à effectuer les prélèvements vers 8h30, 9h30 et 10h30 pour les 9 campagnes. Chacun des échantillons prélevés en amont et en aval est homogénéisé avec un agitateur et un sous-échantillon de 2 L est constitué pour les analyses ultérieures en laboratoire.

4.1.2 Campagnes en continu

Les campagnes 10 à 13 sont des campagnes en continu, avec pour objectif un prélèvement intégratif sur plusieurs heures au lieu d'un prélèvement ponctuel comme dans les campagnes 1 à 9. Un échantillon composite de 21 à 23 L est prélevé durant trois heures en entrée de la galerie, et un échantillon composite du même volume est prélevé durant trois heures en sortie dans le regard aval OH121, le prélèvement aval étant décalé d'un temps T par rapport à celui de l'amont, avec T le temps de transfert des effluents entre l'entrée de la galerie et le regard aval, fixé à 45 minutes pour les 4 campagnes pour des raisons pratiques sur le terrain.

Les périodes de 3 heures ont été choisies en fonction de l'analyse des débits journaliers mesurés durant 19 jours secs entre le 01/01/2016 et le 31/03/2016 (Figure 21). La première période P1 de 3 heures correspond aux débits élevés du matin, entre 8h30 et 11h30. La deuxième période P2 correspond aux débits plus faibles entre 11h30 et 14h30.

Les prélèvements amont (entrée galerie) démarrent donc respectivement à 8h30 et 11h35. Les prélèvements aval (sortie galerie) sont décalés de $T = 45$ min et démarrent respectivement à 9h15 et 12h20. Des sous-échantillons de 2 L sont collectés avec un pas de temps Δt de 15 min durant 3 heures, en amont et en aval. Lorsque tous les sous-échantillons sont collectés, ils sont mélangés, respectivement à l'amont et à l'aval, en prélevant dans chacun d'eux un volume proportionnel au volume écoulé dans le réseau durant les 15 min qui suivent l'instant de leur prélèvement. Les valeurs du débit mesurées par le débitmètre en entrée de la galerie sont obtenues auprès du gestionnaire dès la fin des prélèvements et utilisées pour calculer les volumes écoulés sur les pas de temps de 15 min des sous-échantillons. On réalise ainsi manuellement deux échantillons moyens représentatifs sur 3 h et proportionnels aux volumes écoulés, un en amont et un en aval de la galerie, dont le volume total, en fonction des débits écoulés dans la galerie, varie entre 21 et 23 L. Le protocole opératoire complet est représenté Figure 22. Chacun des échantillons prélevés en amont et en aval est homogénéisé avec un agitateur et un sous-échantillon de 2 L est constitué pour les analyses ultérieures en laboratoire.

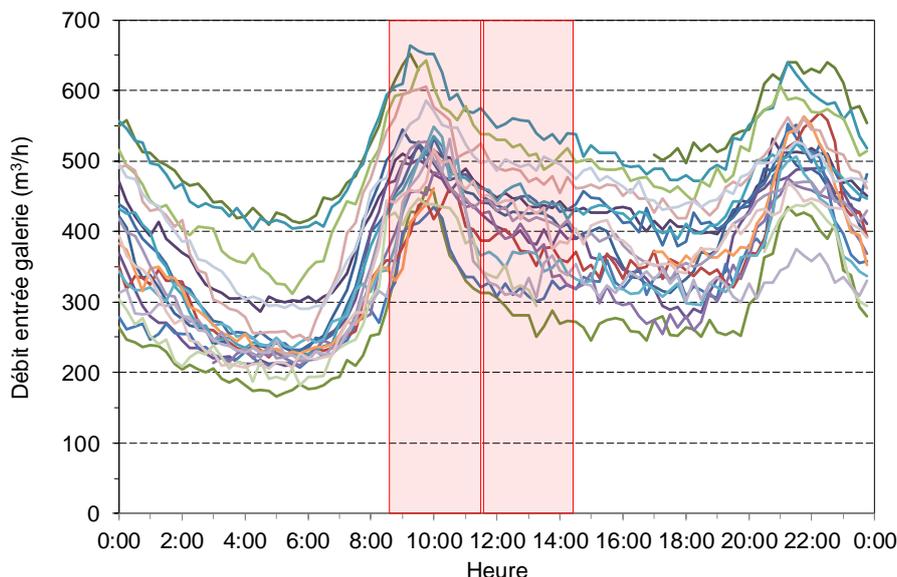


Figure 21. Profils journaliers de débit de 19 jours de temps sec mesurés entre le 01/01/2016 et le 31/03/2016 en entrée de la galerie de Chouilly.

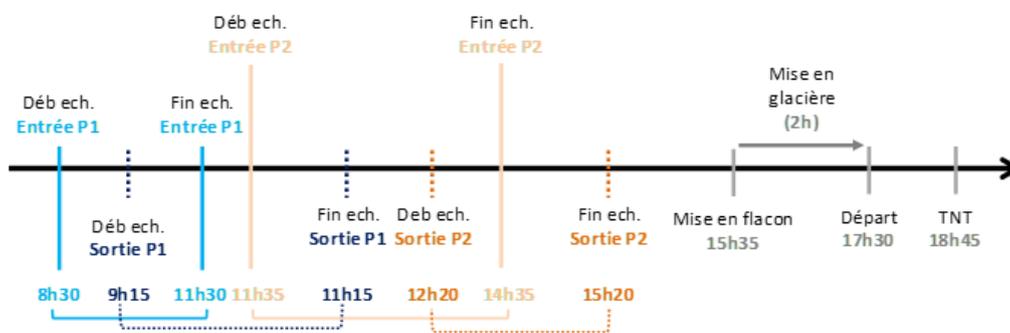


Figure 22. Schéma du protocole opératoire des campagnes en continu dans la galerie de Chouilly.

4.1.3 Campagnes avec dopage

Les campagnes 14 et 15 sont des campagnes avec dopage : des masses connues de paracétamol, de diclofénac et de sulfaméthoxazole sont ajoutées en amont à l'entrée de la galerie pour augmenter artificiellement leurs concentrations dans l'effluent.

On note t_0 l'instant de démarrage de la campagne. Un échantillon amont est prélevé en continu par pompage en entrée de la galerie pendant 10 minutes entre t_0 et $t_1 = t_0 + 10$ min.

Un traçage qualitatif à la rhodamine WT est effectué en parallèle : à t_0 , on injecte de la rhodamine WT dans l'écoulement à l'entrée de la galerie. Son arrivée à l'instant t_{Rho} dans le regard aval OH121, visible à l'œil nu en raison de la couleur rouge de l'effluent, permet d'ajuster sur le terrain les instants de prélèvement des échantillons aval en fonction du temps de transfert T estimé par $T = t_{Rho} - t_0$. Les calculs et les traçages préalables (voir paragraphe 4.1.4) ont montré que la durée de passage du pic dans le regard aval est d'environ 3 minutes.

A l'instant t_1 , on injecte les masses connues de médicaments dans l'écoulement en entrée de la galerie, après dissolution des médicaments dans un petit volume d'eau négligeable par rapport au débit de l'effluent.

Trois échantillons aval sont prélevés en continu par pompage dans le regard OH121 :

- le premier échantillon aval est collecté pendant 5 minutes avant l'arrivée prévue du pic de concentration entre $t_{Rho} + 3$ min et $t_{Rho} + 8$ min ;
- le deuxième échantillon aval est collecté pendant 7 minutes pour encadrer le pic de concentration entre $t_{Rho} + 8$ min et $t_{Rho} + 15$ min ;
- le troisième échantillon aval est collecté pendant 10 minutes après l'arrivée prévue du pic de concentration entre $t_{Rho} + 15$ min et $t_{Rho} + 25$ min.

La Figure 23 illustre le protocole opératoire mis en place et le Tableau 5 indique les temps de prélèvements des différents échantillons amont et aval, qui peuvent différer légèrement des temps indiqués ci-dessus en raison des contraintes du terrain.

Chacun des quatre échantillons prélevés (un en amont et trois en aval) est homogénéisé avec un agitateur et un sous-échantillon de 2 L est constitué pour les analyses ultérieures en laboratoire.

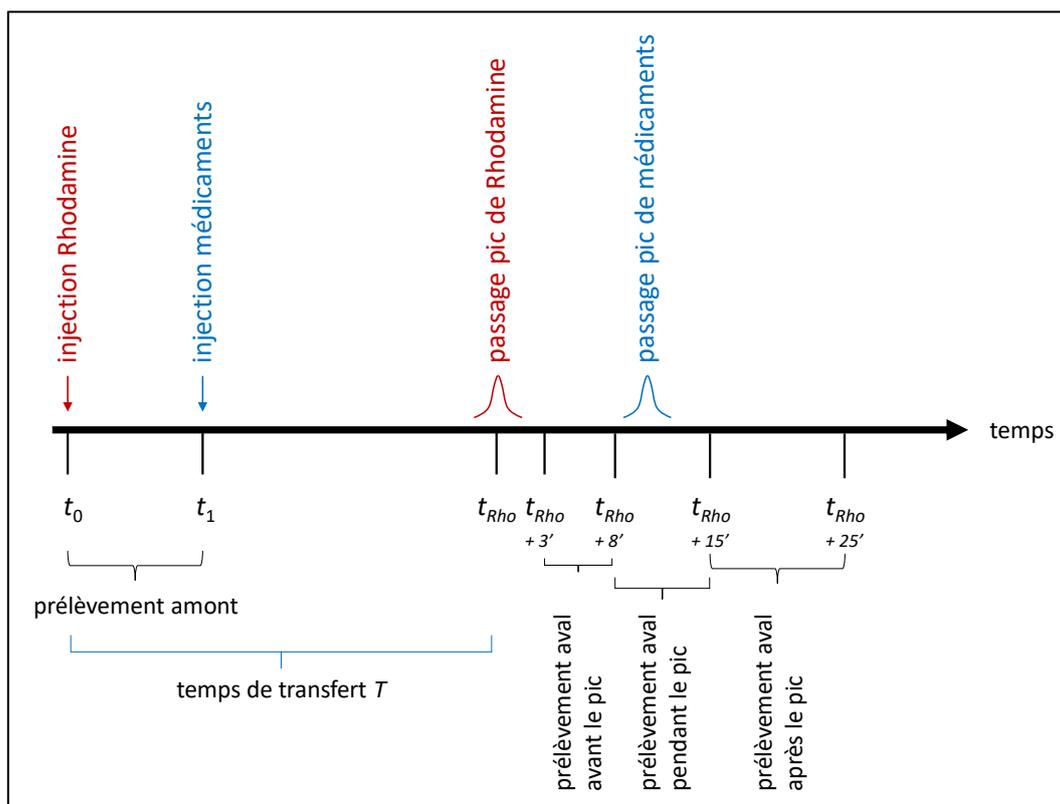


Figure 23. Schéma du protocole opératoire des campagnes avec dopage dans la galerie de Chouilly.

Tableau 5. Heures de début des prélèvements des campagnes avec dopage dans la galerie de Chouilly.

Temps	Campagne 14	Campagne 15
Instant t_{Rho}	13h03	13h48
Début du prélèvement avant le pic de concentration	13h06	13h52
Début du prélèvement pendant le pic de concentration	13h10	13h56
Début du prélèvement après le pic de concentration	13h18	14h04

Les masses de médicaments injectées sont choisies de telle sorte qu'elles multiplient par 100 environ les concentrations à l'instant de leur injection en amont de la galerie. Sur la base des campagnes 1 à 9, le débit moyen instantané mesuré est de 94 L/s. Le Tableau 6 indique respectivement les concentrations observées maximum, les concentrations visées avec le dopage et les masses injectées correspondantes arrondies à des multiples des conditionnements commerciaux. Les campagnes sont réalisées entre 13 h et 14 h, période durant laquelle les débits varient peu (Figure 21).

Tableau 6. Masses injectées en entrée de la galerie de Chouilly pour les deux campagnes avec dopage.

Molécule	C max mesurée	C dopée visée	Masse injectée
Paracétamol	0,31 mg/L	30 mg/L	3 g
Diclofénac	3,9 µg/L	4 mg/L	350 mg
Sulfaméthoxazole	1,9 µg/L	2 mg/L	200 mg

Il n'a pas été possible de réaliser un véritable traçage avec les médicaments car le nombre d'échantillons à prélever aurait dû être beaucoup plus important que le nombre d'analyses réalisable avec le budget disponible pour ces dernières campagnes du projet RILACT. Les résultats sont donc essentiellement qualitatifs en l'absence d'un bilan de masse complet en aval de la masse injectée en amont. Par ailleurs, le deuxième prélèvement aval étant effectué sur une durée de 7 min, il lisse inévitablement la valeur maximum du pic de concentration dont la durée de passage est d'environ 3 min.

4.1.4 Débitmétrie, traçage et temps de transfert dans la galerie de Chouilly

4.1.4.1 Données disponibles

Deux débitmètres déjà en place permettent de mesurer les débits, respectivement à l'entrée et à l'aval de la galerie de Chouilly. A l'entrée, il s'agit d'un débitmètre à poste fixe Mainstream IV (hauteur d'eau mesurée par sonde piézorésistive + vitesse mesurée par capteur Doppler), dont les données enregistrées au pas de 15 min ont été mises à notre disposition par la CC du Pays de Gex. A la sortie, un débitmètre FloDar (hauteur d'eau mesurée par sonde à ultrasons + vitesse en surface mesurée par capteur radar) a été installé dans le regard OH119 par l'Etat de Genève (Figure 24) : il mesure les débits au pas de temps de 5 min. Compte tenu du fait que le débitmètre amont est fixe et installé durablement, et que nous avons un accès plus direct aux données lors des campagnes, nous avons utilisé essentiellement les données de cet appareil pour nos travaux.



Figure 24. Débitmètre FloDar installé temporairement dans le regard aval OH119 (photos : Michel Enggist, République et Canton de Genève).

4.1.4.2 Traçages

Deux campagnes de traçages à la rhodamine WT ont été effectuées à l'aval de la galerie, entre les regards OH119 et OH121 (Figure 15) séparés d'une distance de 107 m, pour vérifier les données fournies par les débitmètres et estimer les temps de transfert T des effluents entre l'entrée de la galerie et le regard aval OH121.

Les traçages ont été effectués selon la procédure décrite par Lepot *et al.* (2011, 2014) avec le protocole opératoire suivant :

- Mesurages de la hauteur d'eau et estimation du débit afin de déterminer la masse de solution à injecter ainsi que son volume.
- Mesurage du bruit de fond en rhodamine WT avant traçage dans le regard OH121 durant 5 minutes au moyen d'un fluorimètre SCUFA préalablement étalonné.
- Injection dans le regard OH119 d'une masse connue de rhodamine (4 mL de solution à 33,33 %).
- Suivi dans le regard OH121 de l'évolution de la concentration en rhodamine WT avec le fluorimètre, au pas de temps de la seconde. Le temps de parcours du traceur entre les regards OH119 et OH121 est d'environ 20 s.
- Mesurage du bruit de fond en rhodamine WT après traçage dans le regard OH121 durant 5 minutes au moyen du fluorimètre.
- Mesurage au pas de temps de 5 minutes de la hauteur, de la vitesse d'écoulement et du débit par le débitmètre FloDar, durant toute la durée des expérimentations.

Pour chaque campagne, trois traçages successifs sont effectués, espacés de quelques minutes environ. A l'issue de ces trois traçages entre les regards OH119 et OH121, un dernier traçage est effectué en injectant 5 mL de rhodamine WT en entrée de la galerie de Chouilly et en mesurant son temps de passage à l'aval dans le regard OH121 avec le fluorimètre, ce qui permet de déterminer le temps de transfert T des effluents dans la galerie.

La première campagne de traçage a été effectuée le 21 juin 2016, la seconde le 23 septembre 2019. En raison de difficultés techniques répétées lors des expérimentations (lingettes bloquées sur les capteurs, décrochage des pipettes sur les seringues d'injection), les données de la première campagne ne sont pas exploitables, sauf pour le traçage du temps de transfert T . Seuls les résultats obtenus lors de la seconde campagne sont présentés ici.

Le Tableau 7 fournit les résultats expérimentaux. La Figure 25 illustre le passage de la rhodamine WT dans le regard OH121. Les écarts entre les valeurs obtenues par traçage et les valeurs systématiquement inférieures fournies par le débitmètre FloDar temporaire sont assez significatifs. Ils peuvent être attribués à plusieurs facteurs : i) les décalages temporaires, ii) les débits sont faibles avec une hauteur d'eau de quelques centimètres seulement dans le collecteur, ce qui correspond à une plage où les incertitudes du débitmètre sont les plus élevées, ii) les perturbations de l'écoulement dans le regard OH119 où sont faites les injections et dans lequel se trouve placé le débitmètre. Des corrections sur la hauteur d'eau mesurée ont été apportées

ultérieurement par le gestionnaire du débitmètre pour affiner les estimations des débits et rapprocher l'ensemble des données débitométriques de la galerie de Chouilly (voir paragraphes 4.1.4.3 et 4.1.4.4).

Tableau 7. Résultats des traçages à la rhodamine WT du 23/09/2019 entre les regards OH119 et OH121.

Traçage rhodamine WT			Flodar		Différence
Horaire injection	Q_f (L/s)	Incertitude (L/s)	Horaire mesure	Q_F (L/s)	
09:52	60,83	1,87	09:56	48,20	-21 %
10:02	59,87	2,11	10:01	36,81	-39 %
11:03	64,95	2,04	11:01	51,74	-20 %

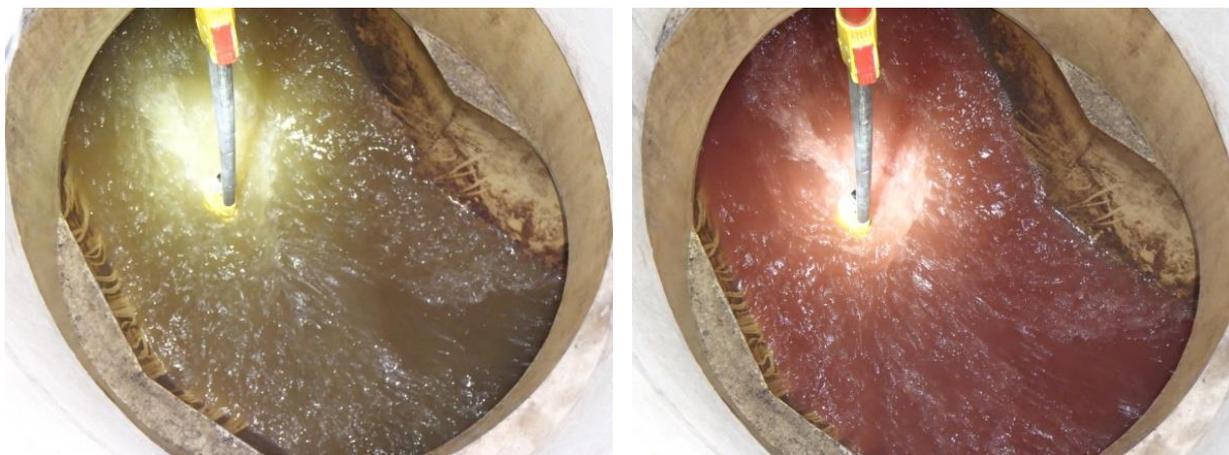


Figure 25. Passage de la rhodamine WT dans le regard OH121, avec perche de maintien du fluorimètre dans l'écoulement.

Les traçages entre l'entrée de la galerie et le regard aval OH121 ont montré que les temps de transfert des effluents étaient le plus souvent compris entre 35 et 45 min. Lors du traçage du 21 juin 2016, l'injection de rhodamine WT est faite en entrée de galerie à 11h59-12h00 et le pic de rhodamine WT est mesuré dans le regard aval à 12h33, soit un temps de transfert $T = 34$ min (Figure 26). Lors des traçages du 23/09/2016, les temps de transfert mesurés ont été de 35 minutes.

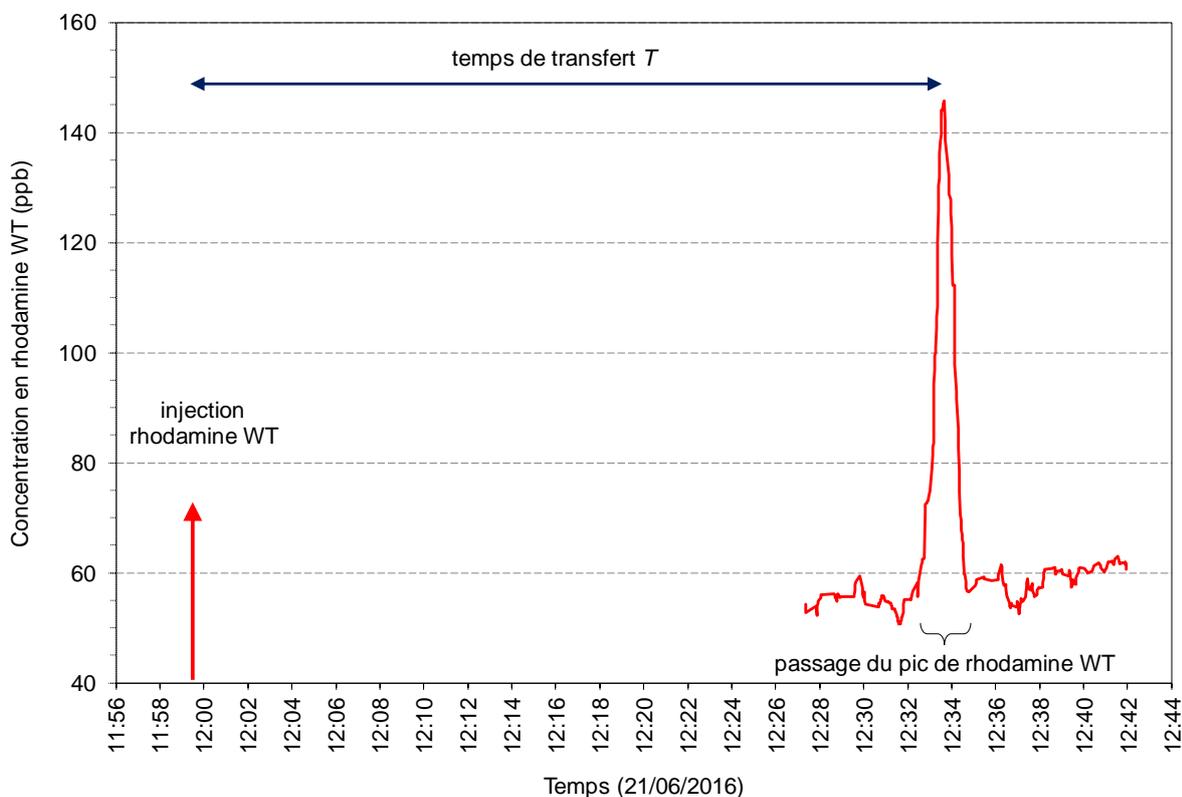


Figure 26. Traçage du temps de transfert T dans la galerie de Chouilly le 21/06/2016.

4.1.4.3 Calage d'un modèle de type Manning-Strickler et d'une relation $h-Q$

Pour le débitmètre amont, un modèle hydraulique simplifié (hypothèse d'un écoulement permanent uniforme) a été établi avec l'équation de Manning-Strickler (Eq. 2) :

$$Q = KI^{\frac{1}{2}}SR_h^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 2}$$

avec Q le débit (m^3/s), K le coefficient de Manning-Strickler ($\text{m}^{1/3}/\text{s}$), I la pente du collecteur (m/m), S la section mouillée (m^2) et R_h le rayon hydraulique (m).

Un plan papier a été utilisé pour établir, à partir d'un carroyage, des relations empiriques entre la hauteur d'eau h d'une part, la section mouillée S , le périmètre mouillé P (m) et le rayon hydraulique R_h d'autre part (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

Les relations empiriques suivantes ont été établies par régression (Figure 27) :

$$S(h) = 0,69415 h^{1,5343} \quad \text{Eq. 3}$$

$$R_h(h) = 0,1014 h^2 + 0,3544 h + 2.10^{-5} \quad \text{Eq. 4}$$

Des données de débit sur deux journées (21/06/2016 et 06/07/2016) sont utilisées pour caler le coefficient K par la méthode des moindres carrés, avec l'hypothèse d'une pente I de 0,003 m/m relevée sur les plans (Figure 12). On obtient $K = 81,856 \text{ m}^{1/3}/\text{s}$. Les écarts relatifs des débits calculés par l'Eq. 2 par rapport aux débits mesurés sur les deux journées sont compris entre -17 % et +13 %, avec une moyenne de -2 % et une médiane de -3 %. Il apparaît que 89 % des écarts sont compris entre -10 et +10 % (Figure 28). Pour les besoins opérationnels des traçages (estimer les débits et les temps de transfert), et compte tenu des incertitudes du débitmètre amont, ce modèle simplifié est considéré comme satisfaisant.

Tableau 8. Données géométriques de la section d'écoulement de temps sec de la galerie de Chouilly.

hauteur d'eau h			section mouillée S			périmètre mouillé P			rayon hydraulique R_h (m)
carreaux	m papier	m réel	carreaux	m ² papier	m ² réel	carreaux	m papier	m réel	m
1.5	0.005	0.020	9	0.000	0.002	20	0.06	0.273	0.0062
3.5	0.011	0.048	35	0.000	0.007	27	0.081	0.368	0.0178
5.5	0.017	0.075	70	0.001	0.013	36	0.108	0.491	0.0267
7.5	0.023	0.102	114	0.001	0.021	43	0.129	0.586	0.0365
9.5	0.029	0.130	164	0.001	0.031	46	0.138	0.627	0.0490
11.5	0.035	0.157	220	0.002	0.041	51	0.153	0.695	0.0593
13.5	0.041	0.184	282	0.003	0.053	55	0.165	0.750	0.0705
15.5	0.047	0.211	348	0.003	0.065	59	0.177	0.805	0.0811
17.5	0.053	0.239	419	0.004	0.079	66	0.198	0.900	0.0873
19.5	0.059	0.266	493	0.004	0.092	68	0.204	0.927	0.0997
21.5	0.065	0.293	570	0.005	0.107	70	0.21	0.955	0.1120
23.5	0.071	0.320	650	0.006	0.122	72	0.216	0.982	0.1241
25.5	0.077	0.348	732.5	0.007	0.137	74	0.222	1.009	0.1361
27.5	0.083	0.375	816.5	0.007	0.153	76	0.228	1.036	0.1477
29.5	0.089	0.402	902.5	0.008	0.169	78	0.234	1.064	0.1591
31.5	0.095	0.430	990.5	0.009	0.186	80	0.24	1.091	0.1702
33.5	0.101	0.457	1078.5	0.010	0.202	81	0.243	1.105	0.1831
35.5	0.107	0.484	1168.5	0.011	0.219	82	0.246	1.118	0.1959
carreaux de 3mm x 3mm			échelles : 0.1 m = 0.022 m et 0.01 m ² = 4.8.10-4 m ²						

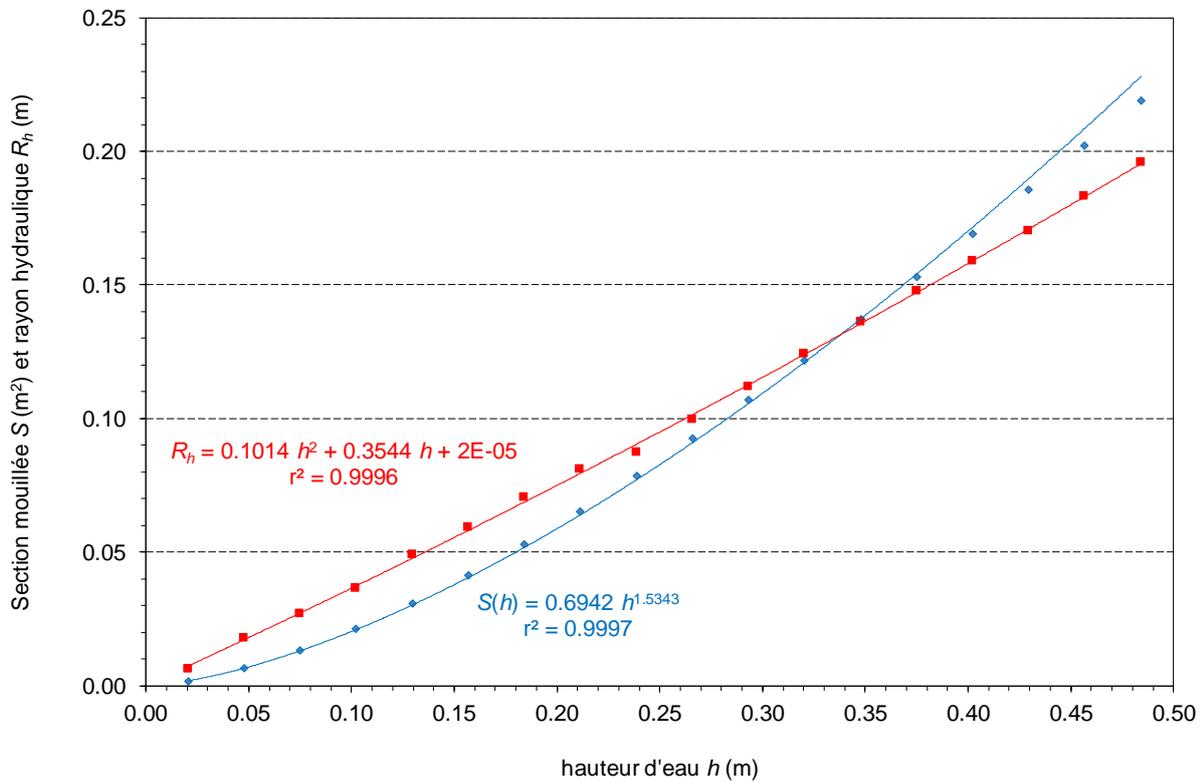


Figure 27. Relations empiriques $S(h)$ et $R_h(h)$ pour la section d'écoulement de temps sec de la galerie de Chouilly.

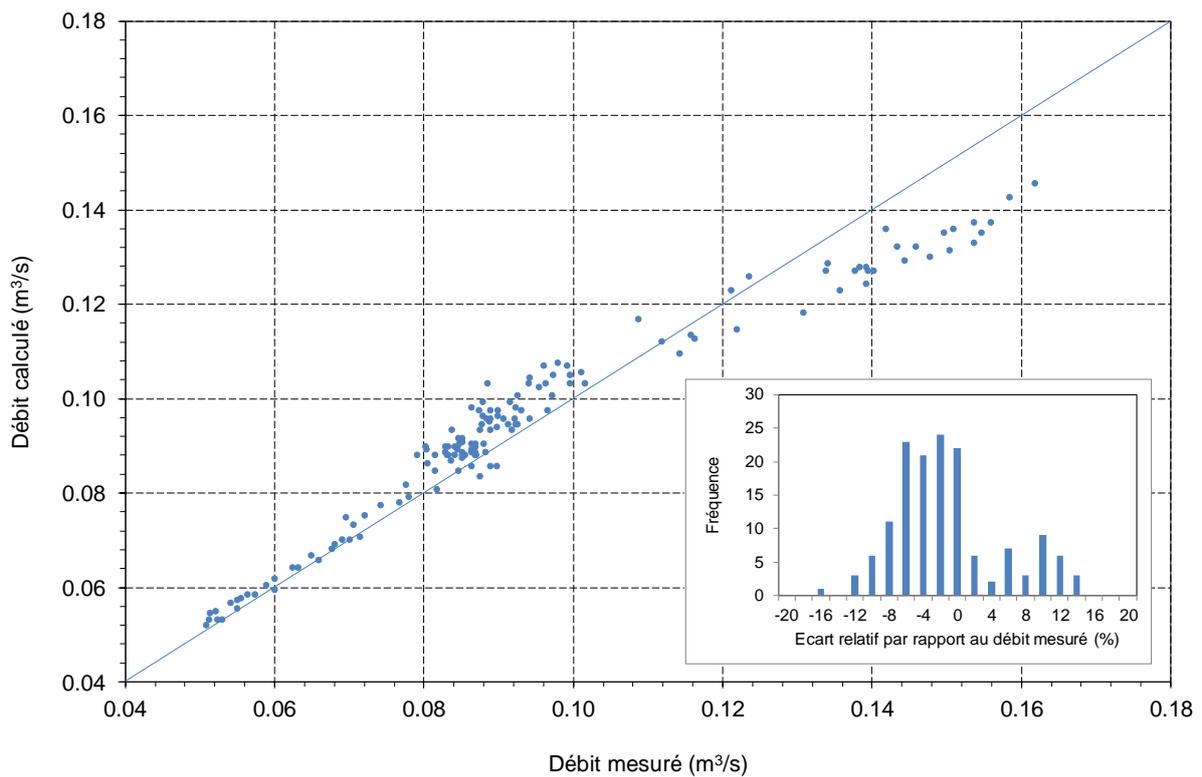


Figure 28. Débit calculé vs. débit mesuré pour la section d'écoulement de temps sec de la galerie de Chouilly et histogramme des écarts relatifs par rapport au débit mesuré en pourcent.

A l'aval de la galerie, les valeurs fournies après correction des hauteurs par le débitmètre FloDar installé temporairement dans le regard OH119 ont été comparées à celles fournies par le débitmètre électromagnétique installé par le gestionnaire suisse dans le local technique en sortie de galerie (Figure 13), environ 400 m en amont du regard OH119. La comparaison est présentée Figure 29. Les deux débits sont très proches et très bien corrélés. Une relation $h-Q$ empirique (Eq. 5) a également été établie par le gestionnaire pour estimer le débit Q dans le regard aval OH119 à partir de la seule hauteur d'eau h (Figure 30) :

$$Q = 1,1582 h^2 + 0,8094 h - 0,1195$$

Eq. 5

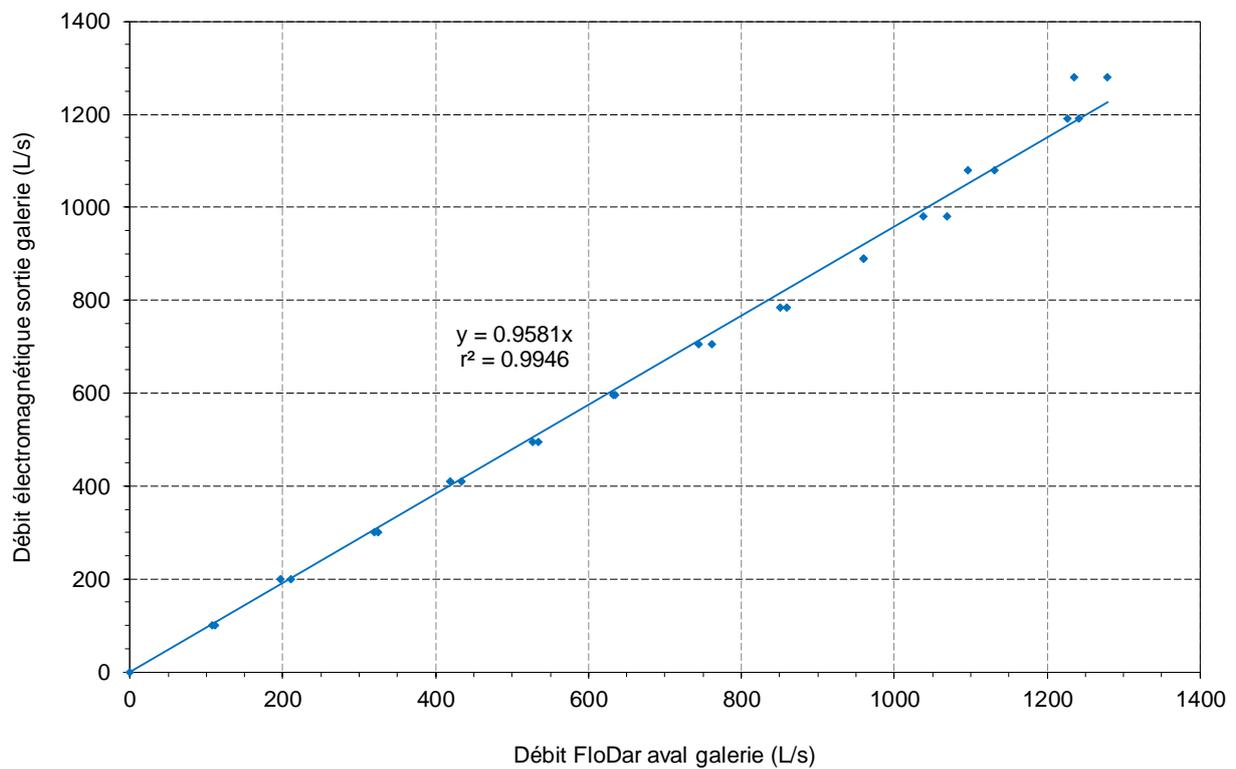


Figure 29. Comparaison des débits mesurés par le débitmètre temporaire FloDar dans le regard OH119 et par le débitmètre électromagnétique permanent installé sur la conduite fermée en sortie de la galerie de Choully (adapté de M. Enggist).

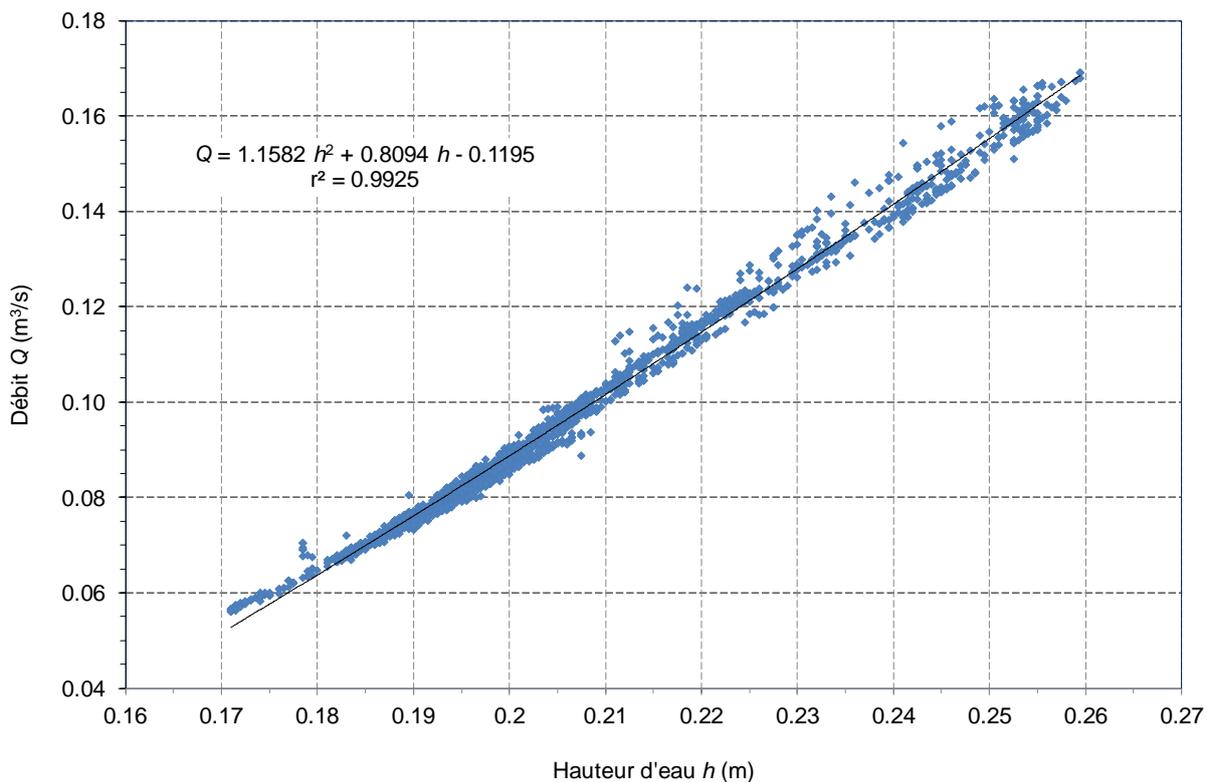


Figure 30. Relation h - Q dans le regard aval OH119 (adapté de M. Enggist).

4.1.4.4 Comparaison des débitmètres

La comparaison directe des débits mesurés instantanés amont et aval n'est pas pertinente, car il faut intégrer le temps de parcours entre les deux points de mesure, et donc la déformation de l'onde de débit le long du trajet sur une distance de

2 685 m avec des changements de section. De plus, les débits sont mesurés toutes les 15 min en amont et toutes les 5 minutes en aval, ce qui complique encore davantage la comparaison. Enfin, les débits fluctuent en permanence et les débitmètres sont affectés eux-mêmes d'incertitudes pouvant facilement atteindre 10-15 %, voire plus pour les faibles hauteurs d'eau de temps sec, dans les conditions de terrain.

Pour nous affranchir des inconvénients précédents, nous préférons comparer les volumes totaux écoulés aux deux points de mesure sur des durées de 12 h ou 24 h les 06/07/2016 et 23/09/2016. Les débits calculés par la relation de Manning-Strickler en amont et la relation $h-Q$ en aval (voir paragraphe 4.1.4.3) sont également donnés pour compléter la comparaison. Les résultats sont présentés **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** Les écarts observés sont inférieurs à 18 % et demeurent compatibles avec les ordres de grandeurs des incertitudes et des possibles erreurs systématiques. Pour les besoins opérationnels d'estimation du temps de transfert T des effluents dans la galerie, on considère que les différentes valeurs sont suffisamment cohérentes entre elles.

Tableau 9 : Comparaison des volumes écoulés en entrée de la galerie de Chouilly et dans regard aval OH119.

Date	Période	France			Suisse			Ecart Gest. Suisse /Gest. France
		Volume (m ³)		Ecart Gest./MS	Volume (m ³)		Ecart Gest./Q(h)	
		Gest.	MS		Gest.	Q(h)		
06/07/2016	00h à 12h	3 063	3 137	2,4 %	3 493	3 399	-2,7 %	14,0 %
06/07/2016	12h à 24h	3 672	3 882	5,7 %	4 332	4 353	0,5 %	17,9 %
06/07/2016	00h à 24h	6 736	7 019	4,2 %	7 825	7 752	-0,9 %	15,1 %
23/09/2016	12h à 24h	2 532	2 301	-9,1 %	2 481	2 461	-0,8 %	-2,0 %

Gest. : volume calculé d'après le débitmètre du gestionnaire. MS : volume calculé avec la relation de Manning-Strickler (Eq. 2). Q(h) : volume calculé avec la relation $h-Q$ (Eq. 5).

4.1.4.5 Simulation des traçages

Pour estimer le temps de transfert T dans la galerie de Chouilly, on adopte une approche simplifiée :

- On applique la relation de Manning-Strickler (Eq. 2 à Eq. 4).
- On considère que, sur toute la longueur parcourue par l'effluent (2 685 m), la géométrie du collecteur est celle de la cunette de temps sec de la galerie. On néglige donc les changements de section dans la chambre, dans la conduite fermée en fin de galerie (Figure 13) et dans les tronçons circulaires en DN 900 mm en aval de la galerie jusqu'au regard OH121 (Figure 14).
- On applique la relation théorique de propagation d'un traceur dans un écoulement (Lepot *et al.*, 2011, 2014) :

$$C(x, t) = C_0 + \frac{M_{inj}}{S\sqrt{4\pi K_d t}} \exp\left(-\frac{(x - U_m t)^2}{4K_d t}\right) \quad \text{Eq. 6}$$

avec

- $C(x, t)$ la concentration (kg/m³) en traceur à la distance x (m) du point d'injection et au temps t (s) après l'injection
- C_0 la concentration (kg/m³) présente dans l'écoulement (bruit de fond)
- M_{inj} la masse (kg) de traceur injectée
- U_m la vitesse moyenne (m/s) de l'écoulement
- S la section mouillée de l'écoulement (m²)
- K_d le coefficient de dispersion longitudinal (m²/s) calculé par la relation

$$K_d = 6h\sqrt{ghl} \quad \text{Eq. 7}$$

avec

- h la hauteur d'eau (m) de l'écoulement
- g la gravité (m/s²)
- l la pente du collecteur (m/m).

A titre d'exemple, la Figure 31 illustre la simulation de la propagation d'un traceur pour une hauteur d'eau de 0,32 m, un débit de 135 L/s et un bruit de fond en traceur de 50 ppb. Le temps de transfert T est égal dans ce cas à 40,3 min. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** donne les temps de transfert T estimés pour différentes valeurs du débit de temps sec amont dans la galerie :

T varie entre

46,7 min et 35,5 min pour des débits compris respectivement entre 84 et 199 L/s. On constate que lorsque le débit fait plus que doubler, le temps de transfert T baisse d'une dizaine de minutes environ. Cette relative stabilité du temps de transfert T estimé

autour de 40 minutes permet de planifier les campagnes de prélèvement, et de les adapter le cas échéant en fonction du temps de transfert T réellement observé *in situ* par traçage. Ces temps de transfert T calculés correspondent bien aux temps de transfert mesurés sur le terrain, qui ont varié entre 32 et 43 min selon les campagnes de mesure.

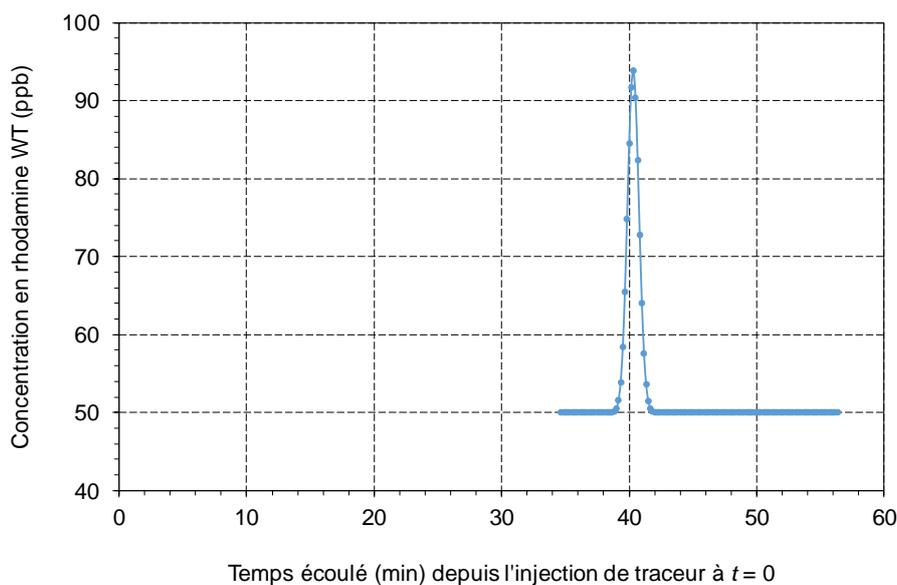


Figure 31. Exemple de simulation de traçage dans la galerie de Chouilly, pour $h = 0,32$ m et $Q = 135$ L/s.

Tableau 10. Estimation des temps de transfert T dans la galerie de Chouilly pour une gamme de hauteurs d'eau et de débits en utilisant l'Eq. 6 et l'Eq. 7.

h (m)	Q (m ³ /s)	T (min)
0.26	84	46.7
0.28	100	44.3
0.30	116	42.2
0.32	135	40.3
0.34	154	38.5
0.36	176	37.0
0.38	199	35.5

4.2 RESULTATS

Les résultats des 15 campagnes sont présentés ci-dessous, polluant par polluant (pour les seuls polluants détectés et quantifiés), sous forme de figures donnant respectivement les concentrations amont et aval pour les campagnes 1 à 13, et amont, avant le pic, pendant le pic et après le pic pour les campagnes 14 et 15 avec dopage. Quelques commentaires sont présentés pour chaque polluant, la conclusion finale étant donnée au paragraphe 4.3.

4.2.1 MES

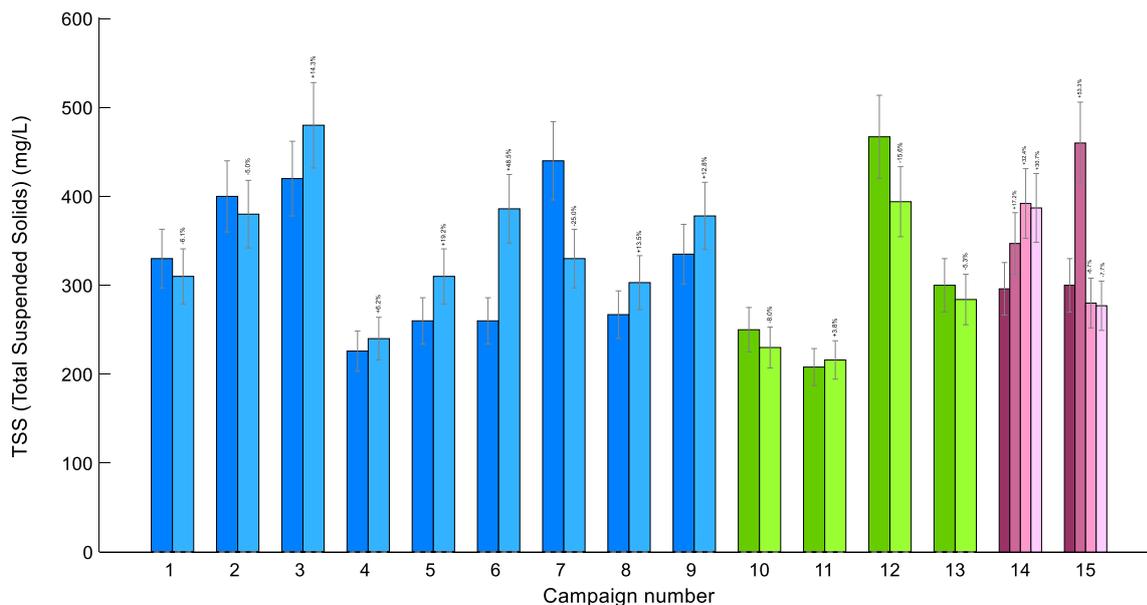


Figure 32. Concentrations en MES pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en MES varient entre 208 et 480 mg/L selon les campagnes (Figure 32). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont soit positives soit négatives, sans tendance générale. Ces différences sont le plus souvent non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 6 (+48 %), 7 (-25 %) et 14 (+32 %).

4.2.2 MES organiques

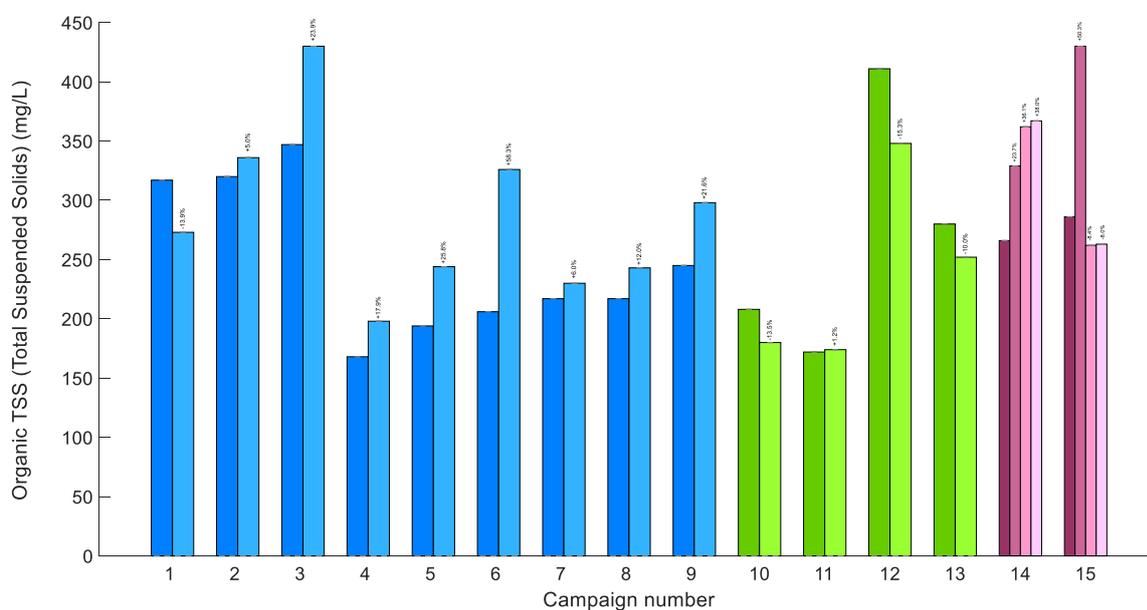


Figure 33. Concentrations en MES organiques pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en MES organiques varient entre 168 et 430 mg/L selon les campagnes (Figure 33), soit environ 80 % des concentrations en MES (Figure 32). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont soit positives soit négatives, sans tendance générale. Ces différences sont le plus souvent non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 3 (+24 %), 6 (+58 %) et 14 (+36 %).

4.2.3 DBO₅

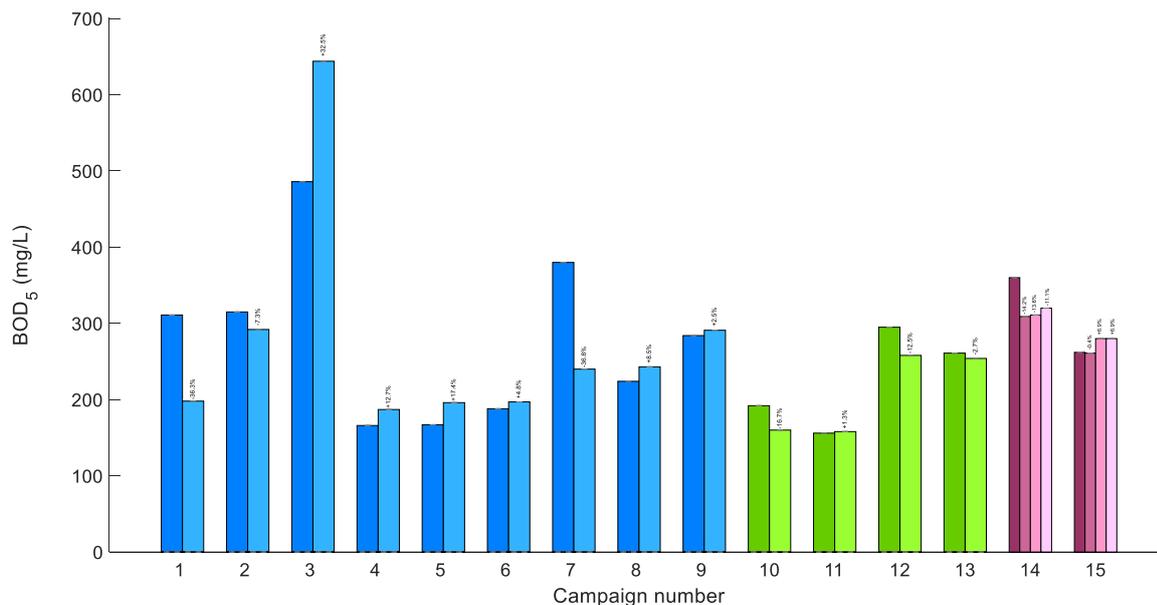


Figure 34. Concentrations en DBO₅ pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en DBO₅ varient entre 156 et 644 mg/L selon les campagnes (Figure 34). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont soit positives soit négatives, sans tendance générale. Ces différences sont le plus souvent non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 3 (+32 %) et 6 (-36 %).

4.2.4 DCO

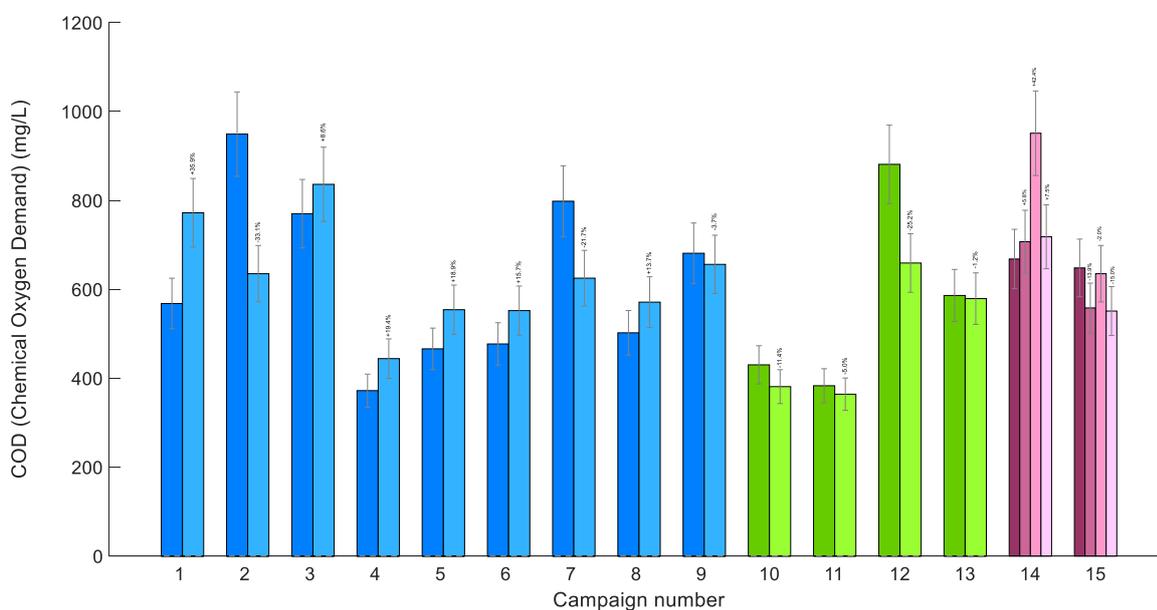


Figure 35. Concentrations en DCO pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en DCO varient entre 364 et 951 mg/L selon les campagnes (Figure 35). Le rapport DCO/DBO₅, de l'ordre de 2 à 2,5, est typique des eaux usées urbaines. Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont soit positives soit négatives, sans tendance générale. Ces différences sont souvent non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 1 (+35 %), 2 (-33 %), 7 (-21 %), 12 (-25 %) et 14 (+42 %).

4.2.5 COT

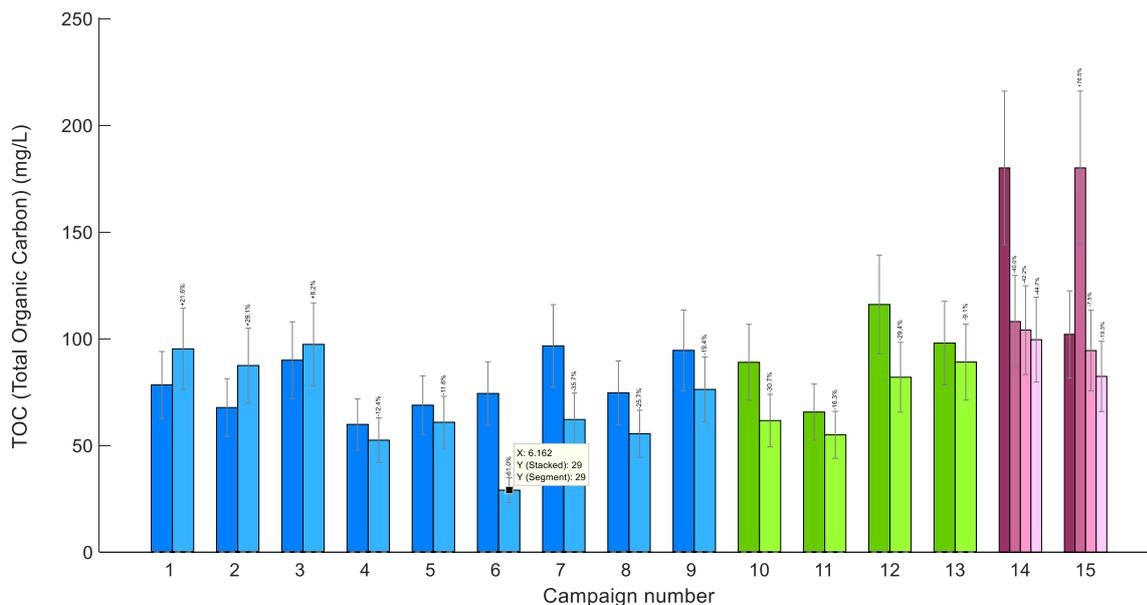


Figure 36. Concentrations en COT pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en COT (carbone organique total) varient entre 29 et 180 mg/L selon les campagnes (Figure 36). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont généralement négatives (12 campagnes sur 15). Ces différences sont le plus souvent non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 6 (-61 %), 7 (-35 %) et 14 (-42 %).

4.2.6 COD

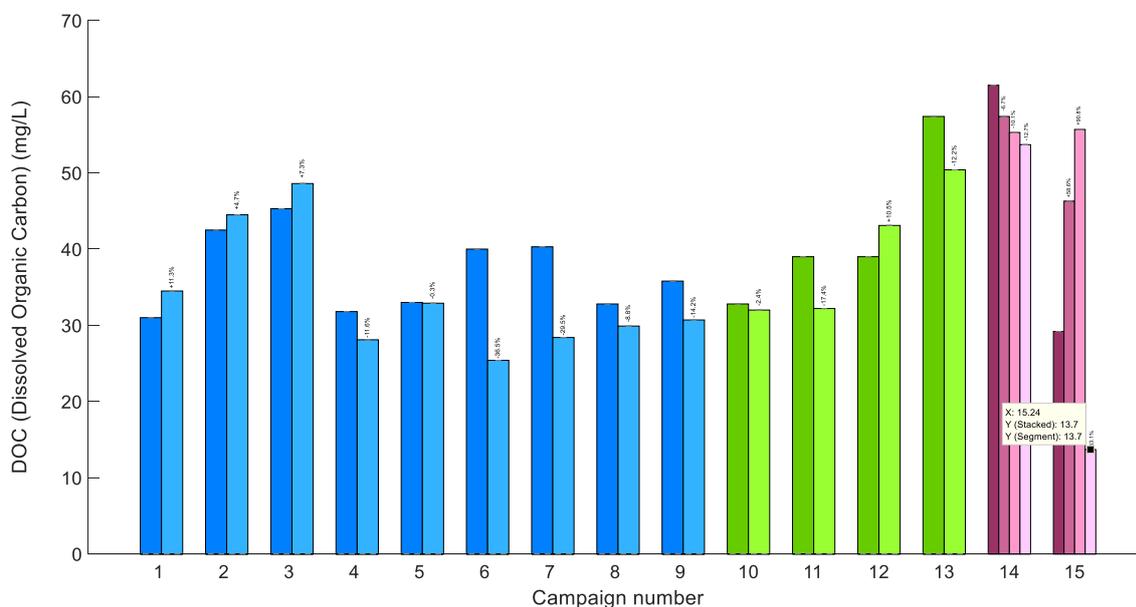


Figure 37. Concentrations en COD pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en COD (carbone organique dissous) varient entre 14 et 62 mg/L selon les campagnes (Figure 37) et correspondent globalement en moyenne à environ 40 % des concentrations en COT (Figure 36). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont le plus souvent négatives (10 campagnes sur 15). Ces différences sont généralement non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 6 (-36 %), 7 (-29 %) et 15 (+90 %).

4.2.7 NTK

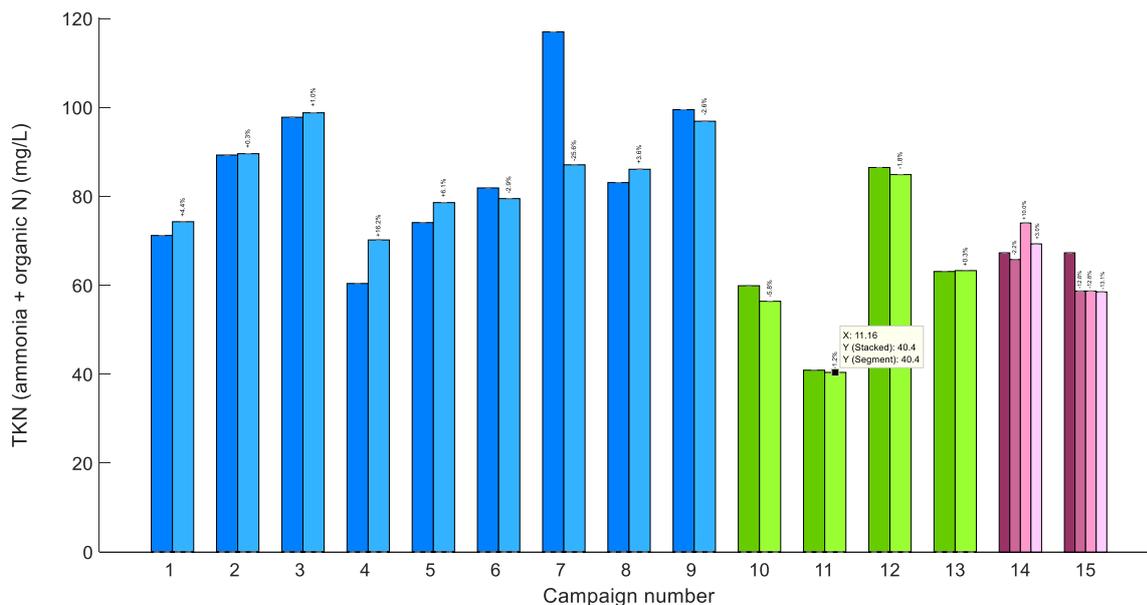


Figure 38. Concentrations en NTK pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en NTK (azote total Kjeldhal) varient entre 40 et 117 mg/L (Figure 38). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour la campagne 7 (-25 %).

4.2.8 NH_4^+

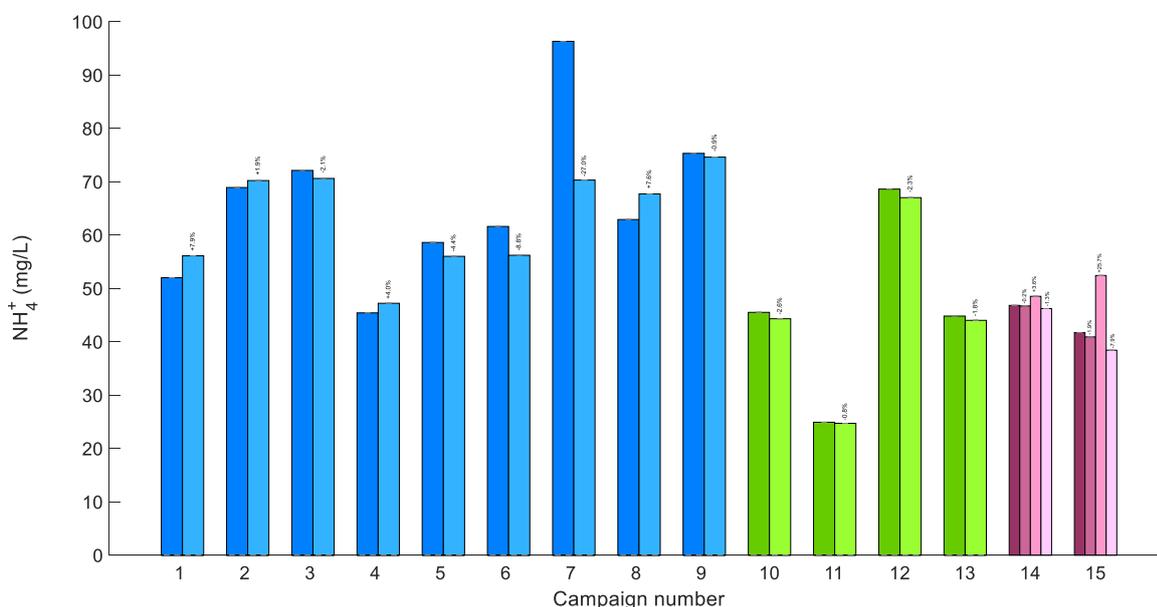


Figure 39. Concentrations en ammonium pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en ammonium varient entre 25 et 97 mg/L (Figure 39) et correspondent en moyenne à environ 75 % des concentrations en NTK (Figure 38), ce qui est représentatif des eaux usées urbaines. Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 7 (-27 %) et 15 (+25 %).

4.2.9 Nitrates

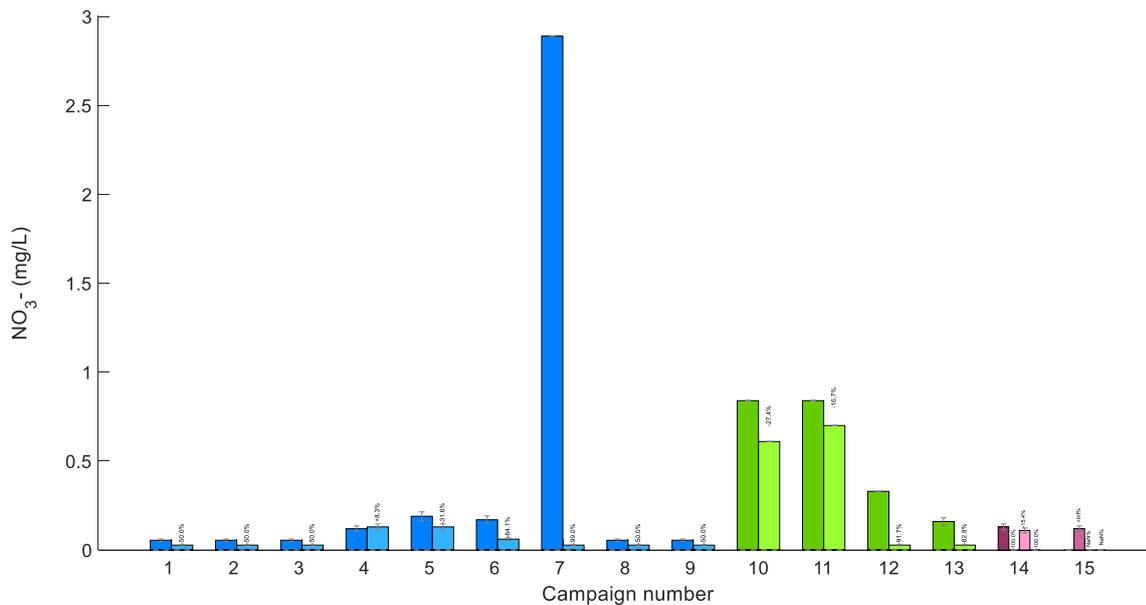


Figure 40. Concentrations en nitrates pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

A l'exception de la concentration amont de la campagne 7, dont la valeur élevée (2,9 mg/L) est inexpliquée, les concentrations en nitrates sont faibles, comprises entre la limite de quantification et 0,9 mg/L (Figure 40). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives (sauf campagne 7).

4.2.10 Nitrites

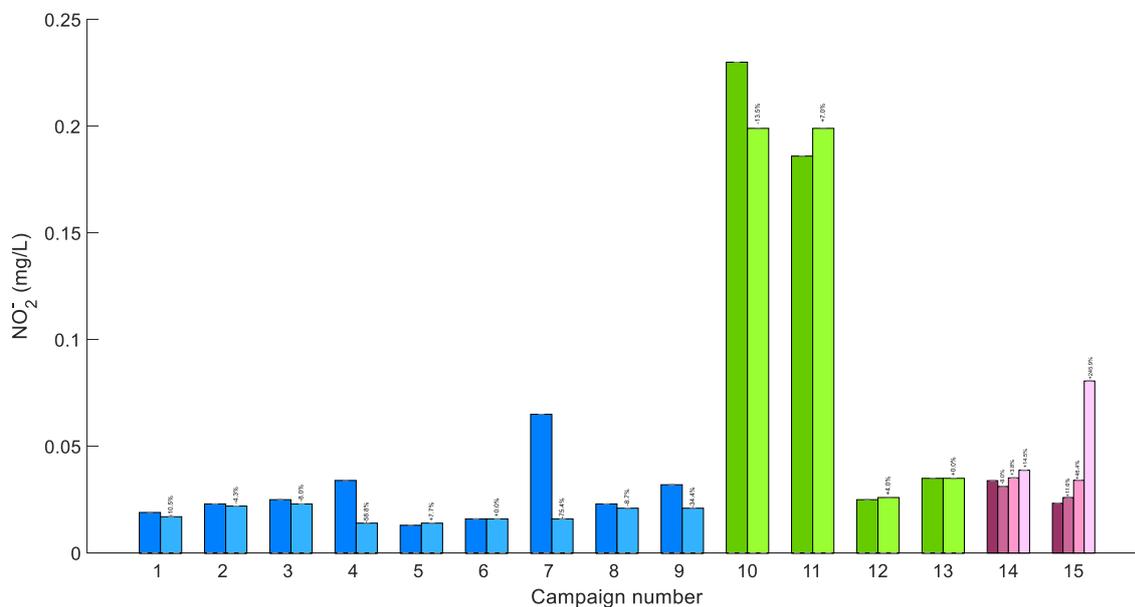


Figure 41. Concentrations en nitrites pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en nitrites sont faibles, comprises entre la limite de quantification et 0,23 mg/L (Figure 41). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives, sauf pour la campagne 7 (-75 %).

4.2.11 Phosphore total

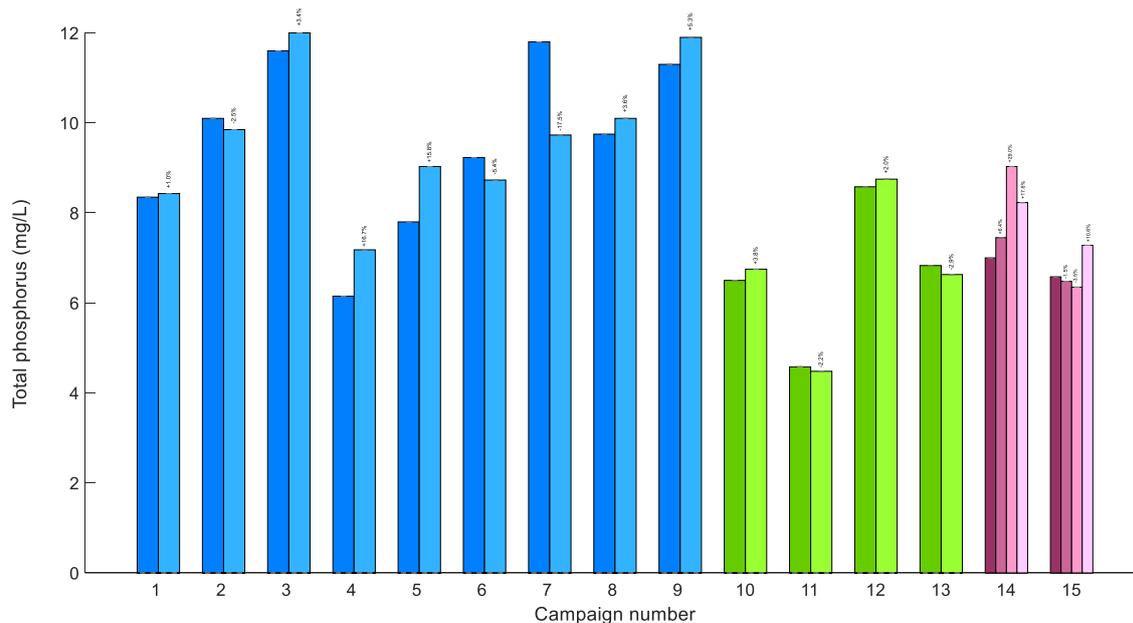


Figure 42. Concentrations en phosphore total pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en phosphore total varient entre 4,5 et 12 mg/L (Figure 42). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure, sauf pour la campagne 14 (+29 %).

4.2.12 Phosphates

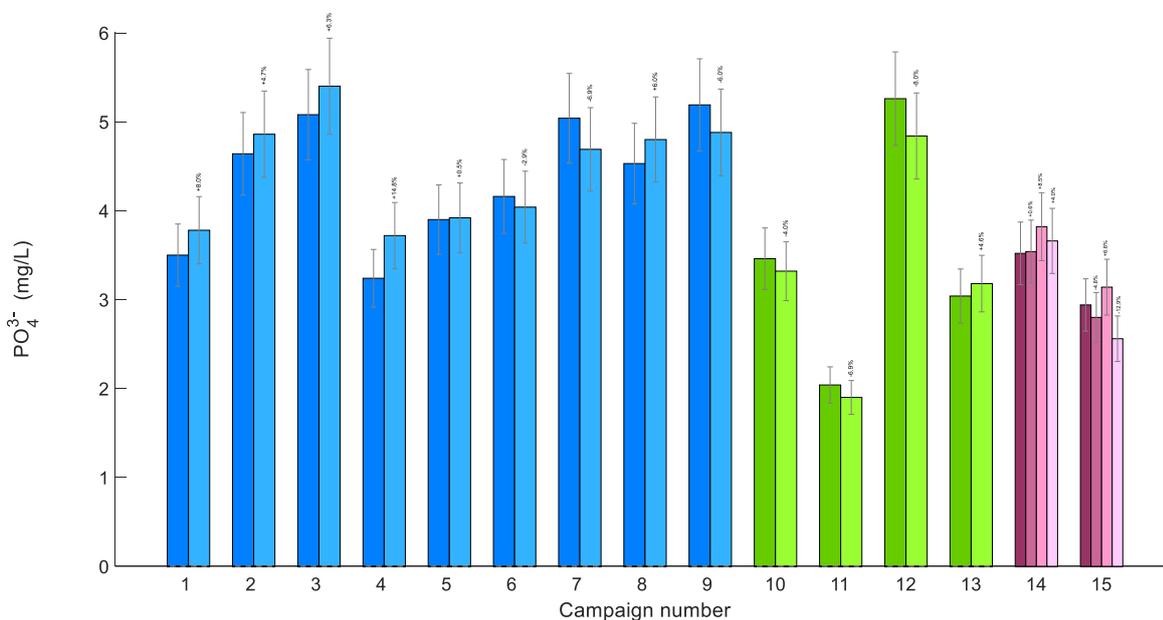


Figure 43. Concentrations en phosphates pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en phosphates varient entre 1,9 et 5,4 mg/L (Figure 43). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives car inférieures aux incertitudes de mesure.

4.2.13 Sulfates

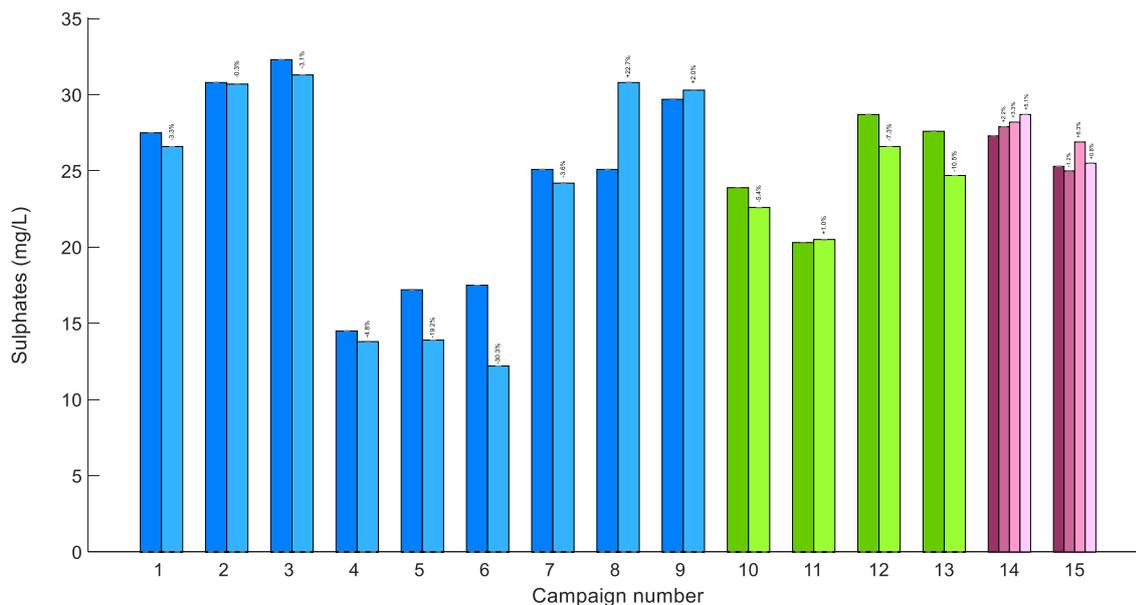


Figure 44. Concentrations en sulfates pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en sulfates varient entre 12 et 32 mg/L selon les campagnes (Figure 44). Les concentrations aval sont généralement très légèrement inférieures aux concentrations amont, mais de manière non significative, sauf pour les campagnes 5 (-19 %) et 6 (-30 %).

4.2.14 pH

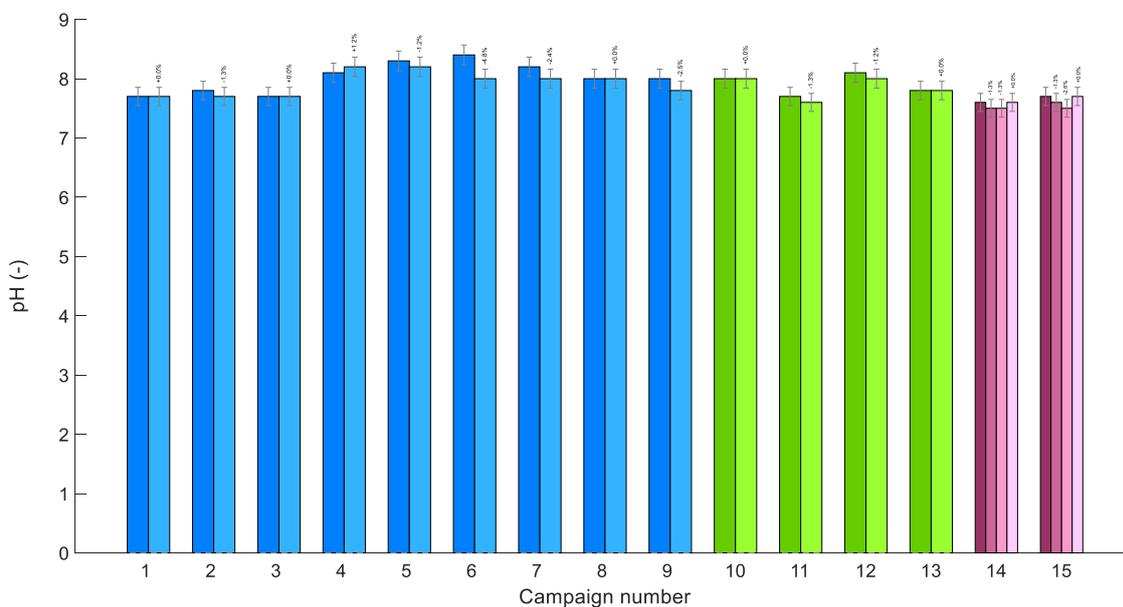


Figure 45. Valeurs du pH pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les valeurs du pH sont stables pour toutes les campagnes et sont comprises 7,5 et 8,4 (Figure 45). Les légères différences amont-aval sont inférieures aux incertitudes de mesure.

4.2.15 Paracétamol

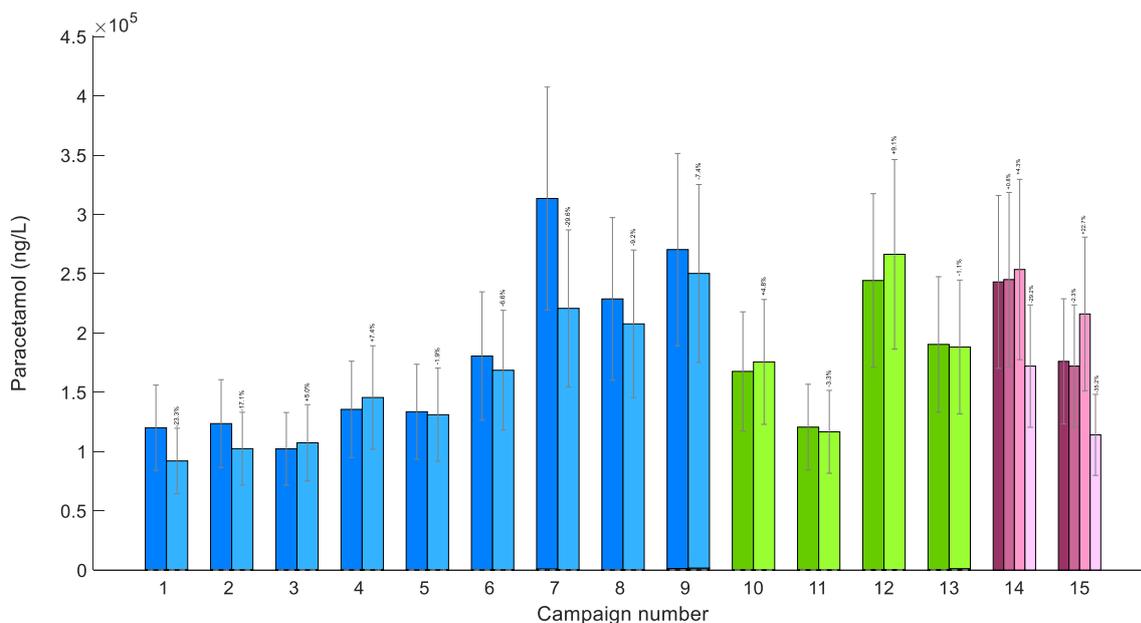


Figure 46. Concentrations en paracétamol pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en paracétamol varient entre $0,92 \times 10^5$ et $3,13 \times 10^5$ ng/L selon les campagnes (Figure 46). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont toutes non significatives compte tenu des incertitudes de mesure, même pour la campagne 7. Le dopage au paracétamol n'apparaît clairement que pour la concentration « pendant le pic » de la campagne 15, mais reste moins nettement marqué pour la campagne 14 (valeurs voisines avant et pendant le pic).

4.2.16 Aténolol

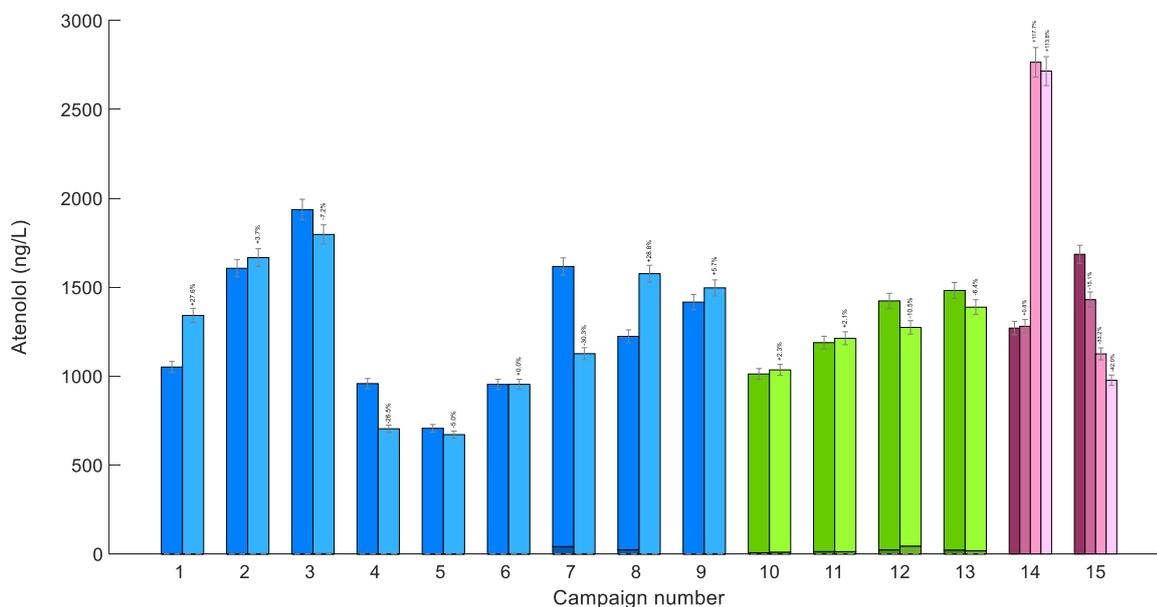


Figure 47. Concentrations en aténolol pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en aténolol varient entre 671 et 2 765 ng/L selon les campagnes, avec quelques valeurs quantifiées de la fraction particulaire (couleur plus sombre en bas des barres des campagnes 7, 8 et 10 à 13 sur la Figure 47). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont significatives pour plusieurs campagnes : 1 (+27 %), 4 (-26 %), 7 (-30 %), 8 (+28 %), 14 (+117 %) et 15 (-33 %). Mais, ces différences étant aussi bien positives que négatives, il n'est pas possible de conclure quant à une tendance générale sur l'ensemble des campagnes.

4.2.17 Sulfaméthoxazole et ses métabolites

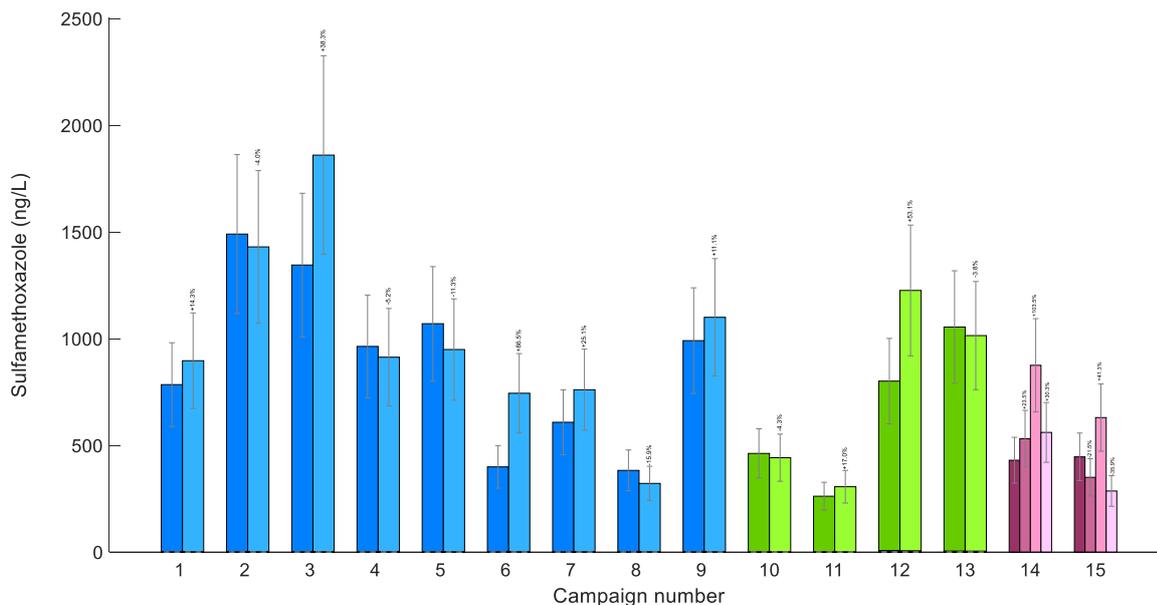


Figure 48. Concentrations en SMX pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

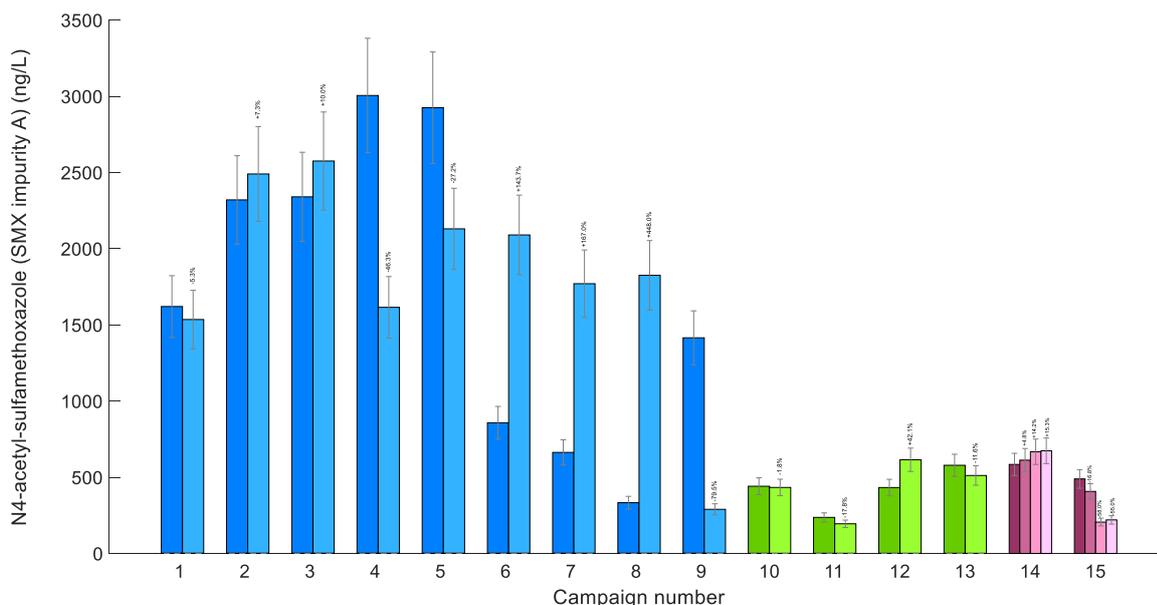


Figure 49. Concentrations en SMX-impA pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en SMX varient notablement entre les campagnes et sont comprises entre 261 et 1 860 ng/L (Figure 48). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives compte tenu des incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 6 (+86 %), 14 (+103 %) et 15 (+41 %). Sur ces deux dernières campagnes, l'effet du dopage en SMX est clairement détectable, de même que la distinction des concentrations « avant le pic », « pendant le pic » et « après le pic ».

Les concentrations en métabolite SMX-impA varient également de manière significative entre les campagnes et sont comprises entre 194 et 3 005 ng/L (Figure 49). Les différences amont-aval sont significatives pour plusieurs campagnes : 4 (-46 %), 5 (-27 %), 6 (+143 %), 7 (+167 %), 8 (+448 %), 9 (-79 %) et 15 (-58 %). Le dopage étant effectué avec la molécule mère, le métabolite SMX-impA n'apparaît pas dans les campagnes 14 et 15, dont les variations sont donc imputables aux seules fluctuations naturelles et d'échantillonnage.

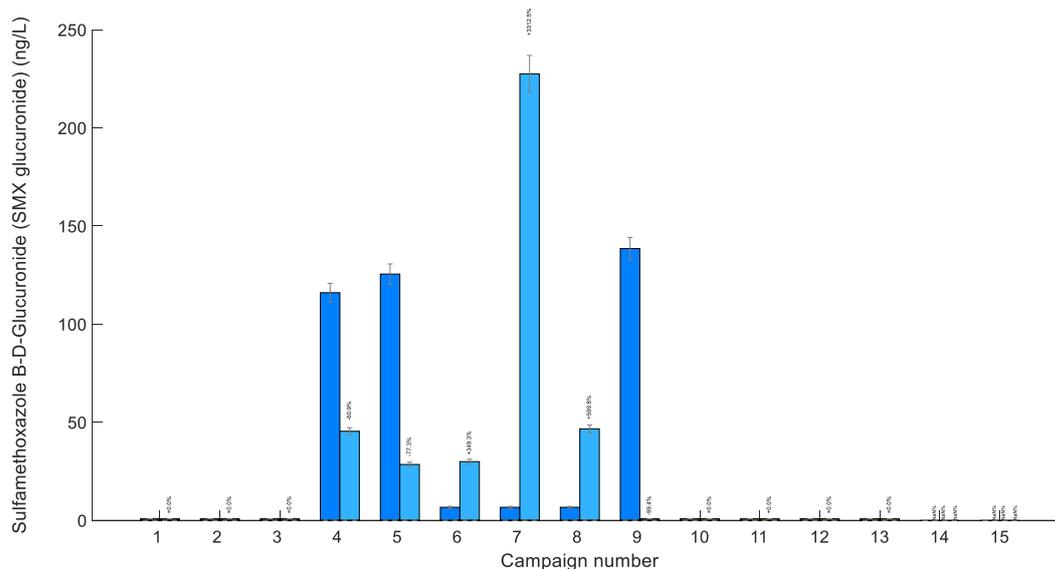


Figure 50. Concentrations en SMX-glu pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Le métabolite SMX-glu n'a été détecté que dans 6 campagnes sur 15 (campagnes 4 à 9). Les concentrations mesurées varient entre 6.7 et 227 ng/L (Figure 50). Pour trois campagnes, les concentrations aval sont plus faibles qu'à l'amont : 4 (-60 %), 5 (-77 %) et 9 (-99 %). Les concentrations aval sont plus élevées pour trois campagnes : 6 (+349 %), 7 (+3312 %) et 8 (+599 %).

Il est difficile de proposer une interprétation globale des résultats relatifs au SMX et à ses métabolites. Tout au plus, pour les campagnes 4, 5 et 9, la baisse significative des concentrations en SMX-impA et en SMX-glu entre l'amont et l'aval pourrait contribuer à la relative stabilité des concentrations en SMX par re-transformation des métabolites en SMX durant le transfert. Mais, cette hypothèse ne s'applique pas à toutes les campagnes et demeure donc fragile avec les données disponibles.

4.2.18 Propranolol

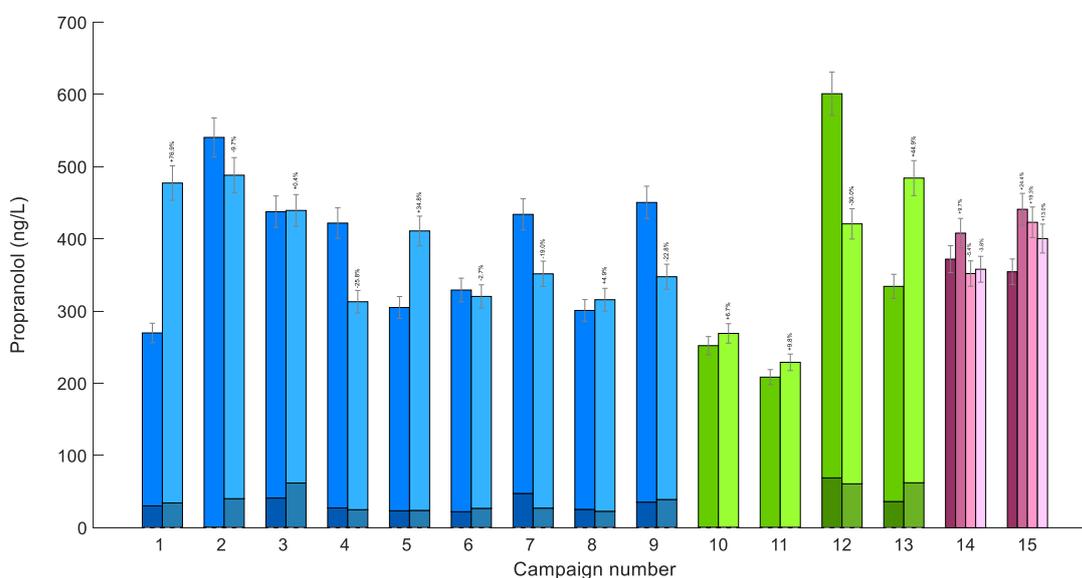


Figure 51. Concentrations totales en propranolol pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly. La fraction particulière est indiquée en couleur sombre en bas de chaque barre.

Parmi les médicaments analysés, le propranolol est la seule molécule dont la concentration en phase particulière est fréquemment non négligeable : cette fraction, lorsqu'elle est quantifiée, est représentée en couleur plus sombre sur la Figure 51. Les concentrations totales en propranolol varient entre 209 et 601 ng/L selon les campagnes. Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont significatives pour 8 campagnes sur 15 : 1 (+76 %), 4 (-25 %), 5 (+34 %), 7 (-19 %), 9 (-22 %), 12 (-30 %), 13 (+44 %) et 15 (+19 %). Mais, ces différences étant aussi bien positives que négatives, il n'est pas possible de conclure quant à une tendance générale sur l'ensemble des campagnes.

4.2.19 Carbamazépine

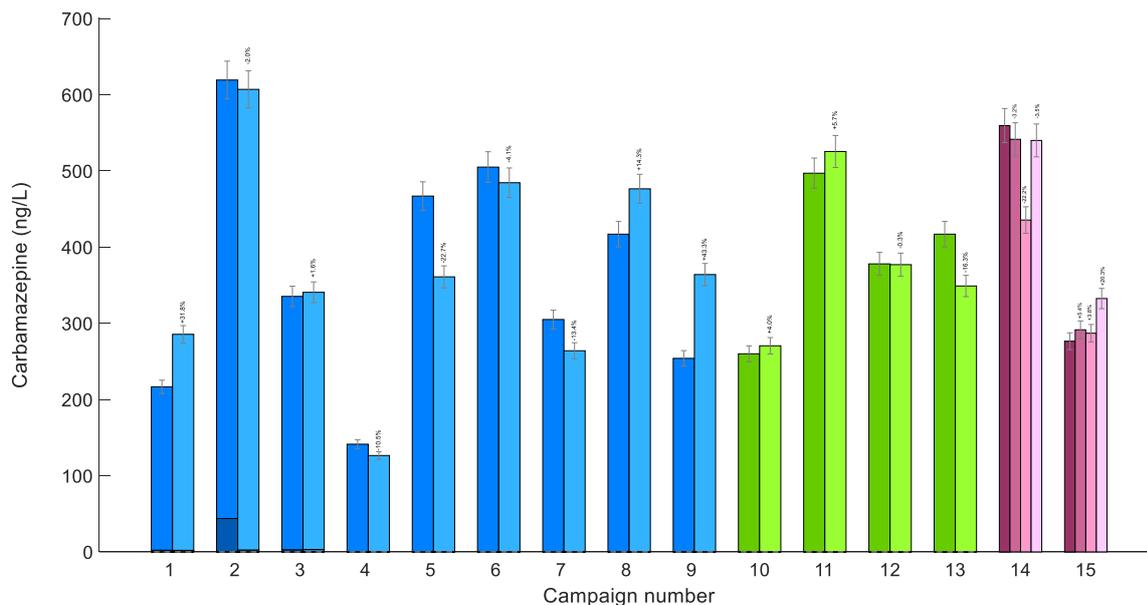


Figure 52. Concentrations totales en carbamazépine pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Lorsque la fraction particulière en carbamazépine est quantifiée, elle est représentée en couleur plus sombre sur la Figure 52. Les concentrations totales en carbamazépine varient significativement entre les campagnes et sont comprises entre 126 et 619 ng/L. Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont significatives pour 7 campagnes sur 15 : 1 (+31 %), 5 (-22 %), 7 (-13 %), 8 (+14 %), 9 (+43 %), 13 (-16 %) et 14 (-22 %). Ces différences étant aussi bien positives que négatives, il n'est pas possible de conclure quant à une tendance générale sur l'ensemble des campagnes. La carbamazépine étant connue pour être peu dégradable, elle peut dans le cas présent être presque considérée comme un traceur. Les différences de concentrations entre amont et aval de la galerie reflètent donc principalement les incertitudes liées à l'échantillonnage et à l'analyse. La variabilité des concentrations entre les campagnes témoigne également du caractère aléatoire des rejets de carbamazépine (Pouzol, 2018).

4.2.20 Kétoprofène

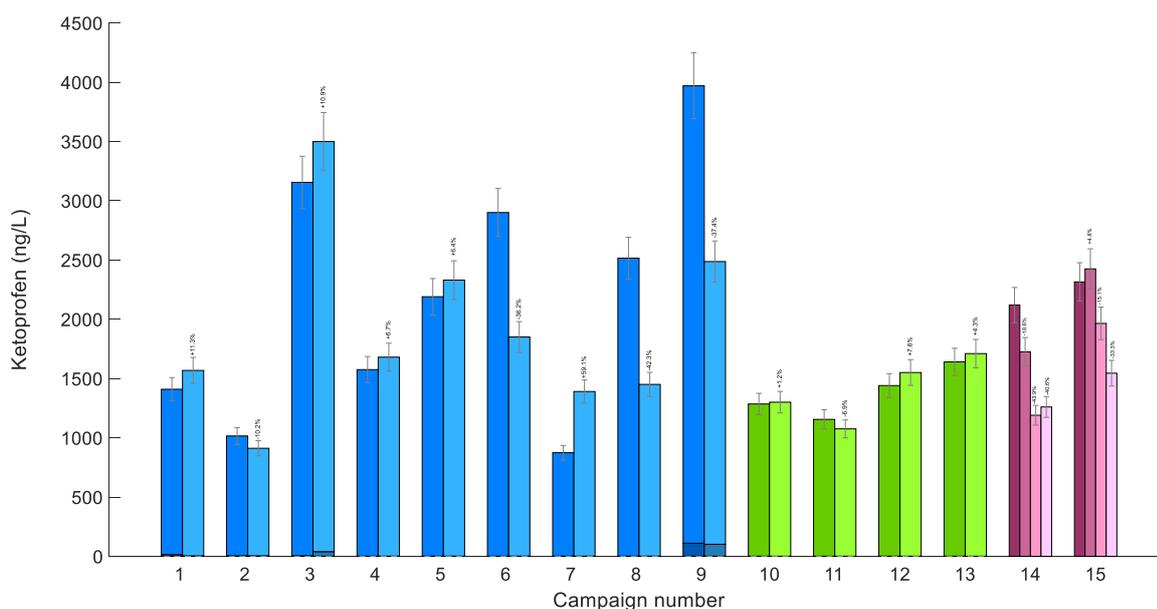


Figure 53. Concentrations en kétoprofène pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations totales en kétoprofène varient entre 874 et 3 970 ng/L selon les campagnes (Figure 53), avec la fraction particulaire quantifiée uniquement pour les campagnes 3 et 9. Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont significatives pour plusieurs campagnes : 6 (-36 %), 7 (+59 %), 8 (-42 %), 9 (-37 %), 14 (-43 %) et 15 (-15 %). Mais, ces différences étant aussi bien positives que négatives, il n'est pas possible de conclure quant à une tendance générale sur l'ensemble des campagnes.

4.2.21 Diclofénac et ses métabolites

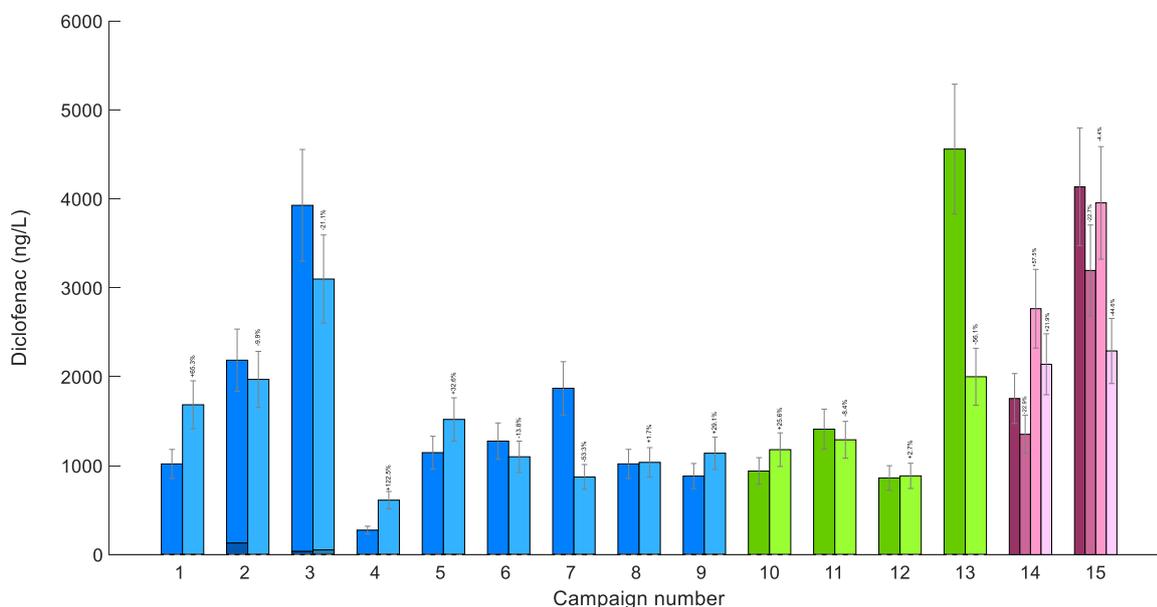


Figure 54. Concentrations en DCF pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

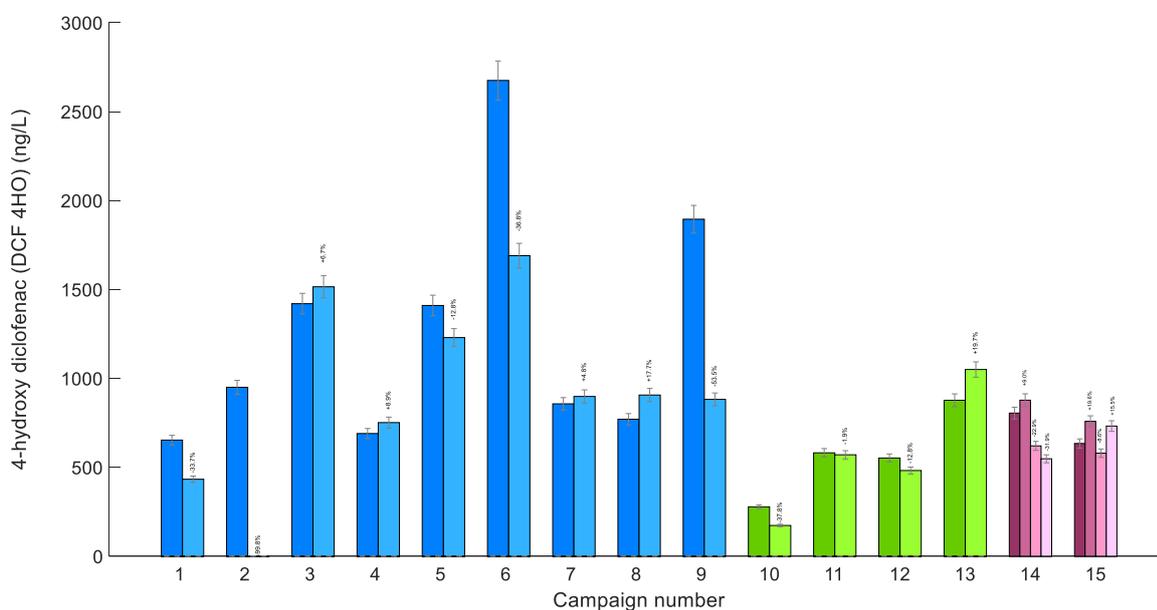


Figure 55. Concentrations en DCF-4HO pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

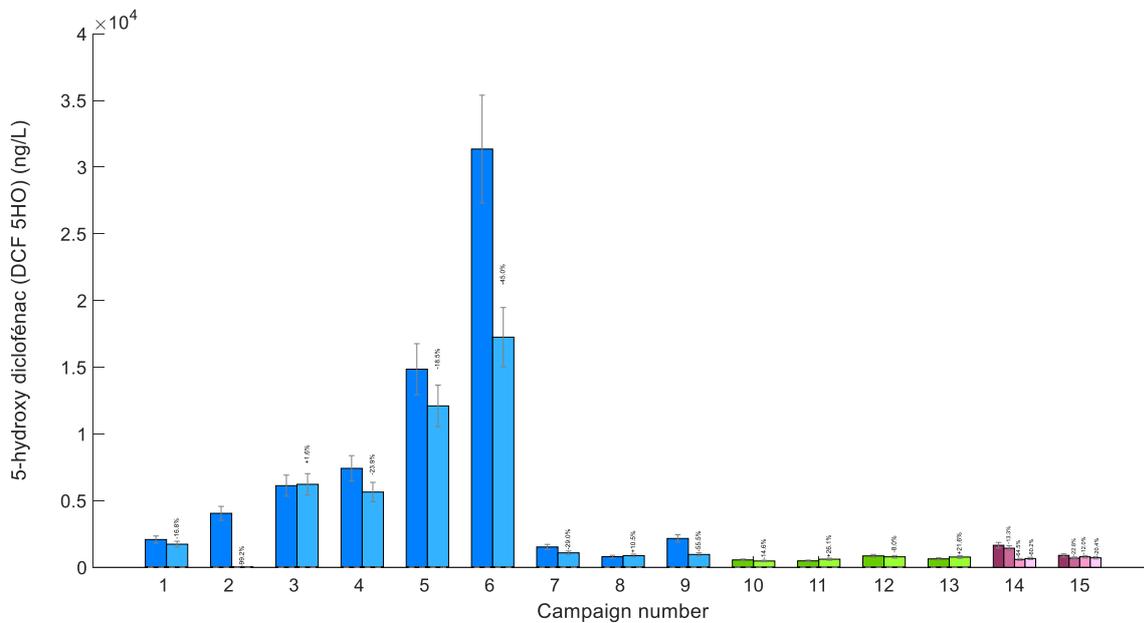


Figure 56. Concentrations en DCF-5HO pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

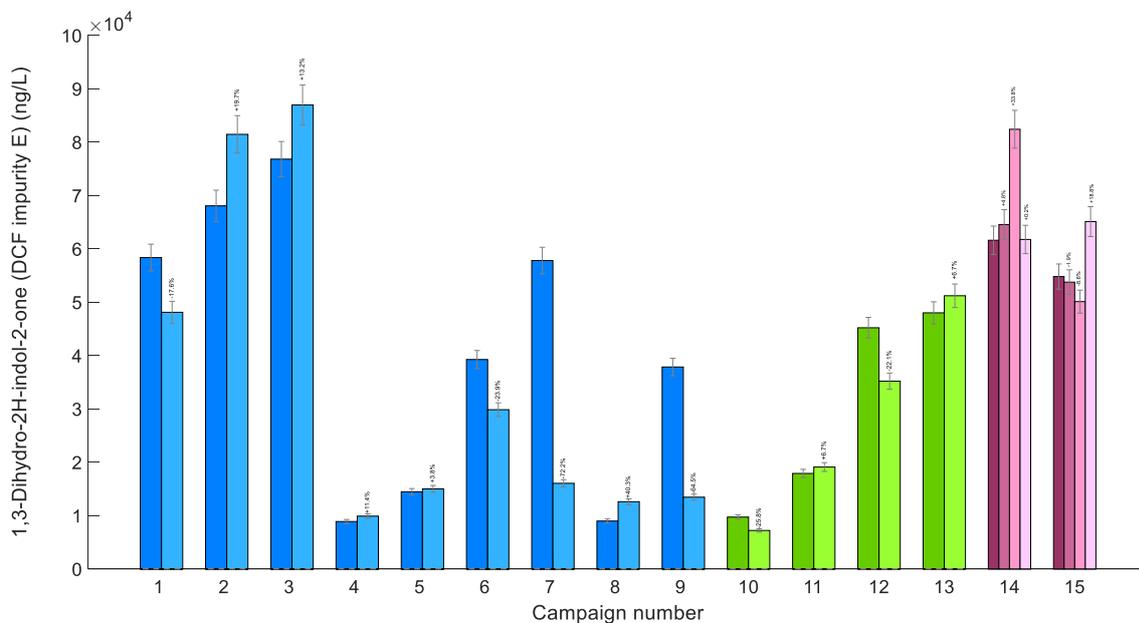


Figure 57. Concentrations en DCF-impE pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en DCF varient dans une large gamme entre les campagnes et sont comprises entre 275 et 4 560 ng/L (Figure 54). Les différences entre concentrations amont et concentrations aval sont non significatives compte tenu des incertitudes de mesure, sauf pour les campagnes 1 (+65 %), 4 (+122 %), 7 (-63 %), 13 (-56 %) et 14 (+57 %). Sur les deux dernières campagnes, l'effet du dopage en DCF est clairement détectable, de même que la distinction des concentrations « avant le pic », « pendant le pic » et « après le pic ».

Les concentrations en métabolite DCF-4HO varient également de manière significative entre les campagnes et sont comprises entre 173 et 2 675 ng/L (Figure 55), soit grossièrement un facteur 0,6 par rapport à la molécule mère. Les différences amont-aval sont significatives pour une majorité de campagnes : 1 (-33 %), 2 (-99 %), 6 (-36 %), 8 (+17 %), 9 (-63 %), 10 (-37 %), 13 (+19 %) et 14 (-22 %). Les fluctuations des concentrations aval pour les campagnes 14 et 15 sont attribuables aux incertitudes d'échantillonnage et d'analyse.

Les concentrations en métabolite DCF-5HO varient également de manière considérable entre campagnes et sont comprises entre 471 et 31 350 ng/L (Figure 56). Les concentrations sont nettement supérieures à celles de la molécule mère et du DCF-4HO. Les différences amont-aval sont significatives pour quelques campagnes : 2 (-99 %), 6 (-45 %), 9 (-55 %) et 14 (-64 %), qui sont également celles pour lesquelles les différences sont significatives pour le métabolite DCF-4HO. Les fluctuations des

concentrations aval pour la campagne 14 sont attribuables aux incertitudes d'échantillonnage et d'analyse, alors qu'elles apparaissent négligeables pour la campagne 15.

Les concentrations en métabolite DCF-impE sont les plus élevées et comprises entre 7 210 et 86 950 ng/L (Figure 57). Le DCF-impE a d'autres origines que la seule métabolisation du DCF dans l'organisme humain et donc les liens entre sa concentration et celles en DCF, DCF-4HO et DCF-5HO sont difficiles à établir. Les différences amont-aval sont significatives pour une majorité de campagnes : 1 (-17 %), 2 (+19 %), 3 (+13 %), 6 (-23 %), 7 (-72 %), 8 (+40 %), 9 (-64 %), 10 (-25 %), 12 (-22 %) et 14 (+33 %). Une nouvelle fois, les écarts étant à la fois positifs et négatifs, il est difficile de dégager une tendance systématique d'évolution entre l'amont et l'aval.

Les écarts amont-aval entre DCF, DCF-4HO et DCF-5HO ne sont pas systématiquement de même signe ou de signe contraire pour les différentes campagnes, ce qui ne permet pas de tirer une conclusion quant à une transformation systématique d'une forme vers une autre durant le transfert le long de la galerie.

4.2.22 Acide salicylique

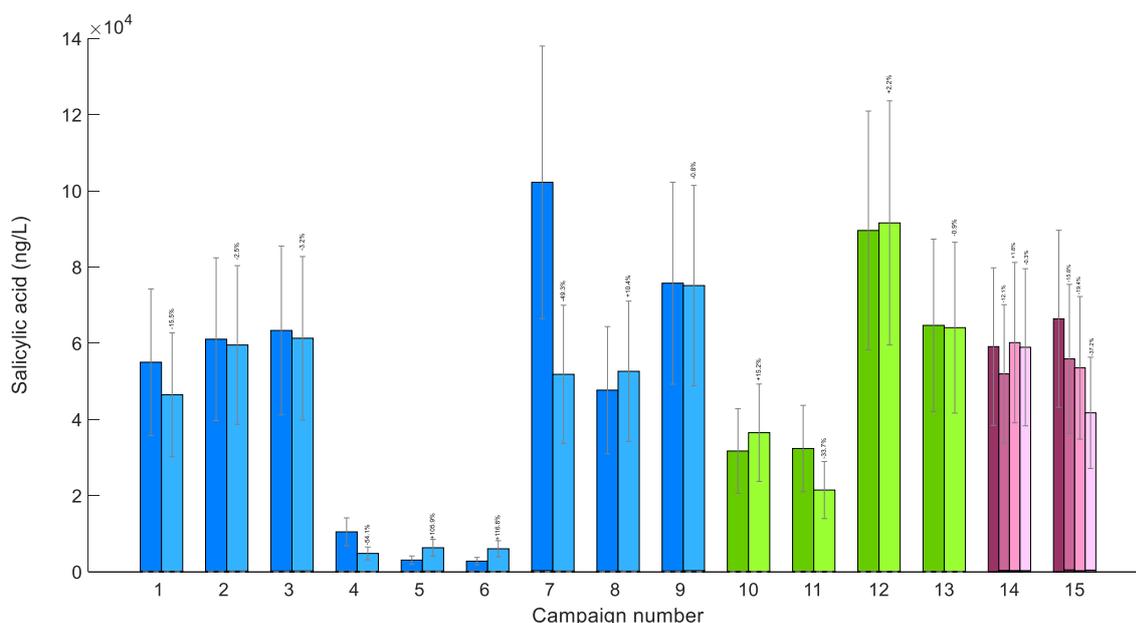


Figure 58. Concentrations en acide salicylique pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations en acide salicylique varient de manière considérable entre campagnes et sont comprises entre 2 780 et 10 220 ng/L (Figure 58). Les incertitudes d'analyse étant élevées, les différences amont-aval sont à la limite d'être significatives pour trois campagnes seulement : 4 (-54 %), 5 (+105 %) et 6 (+116 %). Elles sont non significatives pour toutes les autres campagnes.

4.2.23 Ibuprofène

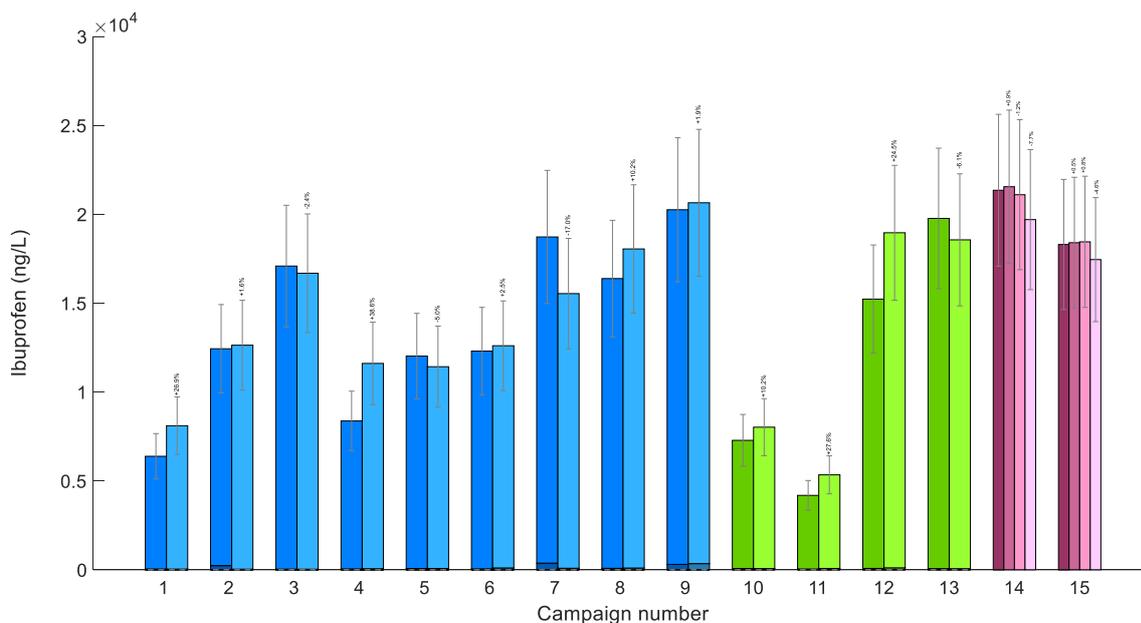


Figure 59. Concentrations en ibuprofène pour les 15 campagnes de la galerie de Chouilly.

Les concentrations totales en ibuprofène varient entre 4 186 et 21 550 ng/L selon les campagnes (Figure 59), avec la fraction particulière quantifiée pour quelques campagnes seulement. Les différences entre concentrations amont et concentrations aval ne sont significatives pour aucune campagne compte tenu des incertitudes d'analyse élevées.

4.3 CONCLUSIONS

Sur l'ensemble des quinze campagnes amont et aval effectuées dans la galerie de Chouilly, et pour l'ensemble des polluants analysés et quantifiés, les différences de concentrations entre l'amont et l'aval soit ne sont pas significatives (les écarts sont inférieurs ou de l'ordre de grandeur des incertitudes d'analyse), soit, lorsqu'elles sont significatives, sont ou positives ou négatives, sans tendance systématique permettant de conclure à une transformation ou une dégradation systématique des polluants durant leur transfert dans la galerie de Chouilly. On notera qu'aux incertitudes analytiques il convient d'ajouter des incertitudes supplémentaires d'échantillonnage et de prises d'essais, qui rendent la comparaison amont-aval d'autant plus délicate en l'absence de tendance forte et systématique d'évolution des concentrations.

Cette absence de transformation / dégradation significative des molécules étudiées en conditions aérobies le long de la galerie peut être expliquée principalement par le court temps de transfert des effluents dans la galerie : selon les débits, il varie entre 35 et 45 minutes. Ce court temps de transfert est dû à une pente forte de la galerie, qui entraîne des vitesses d'écoulement élevées de l'ordre du m/s et plus. Cette absence de différence significative entre amont et aval est également observée pour les analyses d'écotoxicité (voir livrable L1 de la tâche 3.1).

En conclusion, si des processus de transformation / dégradation en conditions aérobies ont lieu dans la galerie, ils sont d'une ampleur trop faible pour être mis en évidence. Dans ces conditions, et au vu de la répétabilité de ces résultats sur quinze campagnes, il a été décidé de ne pas poursuivre plus avant les expérimentations sur ce tronçon de réseau et de travailler sur des essais pilotes en conditions contrôlées, réalisés initialement à la Feysine (chapitre 5), puis transférés à Bellecombe (chapitre 6).

5. ESSAIS PILOTES A LA FEYSSINE

5.1 OBJECTIF

Les pilotes expérimentaux ont pour but d'étudier les cinétiques de transformation / dégradation des médicaments en conditions contrôlées, similaires autant que possible à celles qui sont observées en réseau d'assainissement gravitaire aérobie, et significativement différentes de celles qui prévalent en STEU. Surtout, ils doivent permettre de suivre la qualité des effluents sur des durées de 24 h ou plus, c'est à dire beaucoup plus longues que les 35 à 45 minutes de temps de transfert constaté dans la galerie de Chouilly (chapitre 4). Le temps et les moyens disponibles étant limités, il n'a pas été possible de construire un vrai pilote de réseau linéaire pour simuler un écoulement gravitaire aérobie sur une durée de 24 h. Nous nous sommes donc orientés vers des pilotes statiques brassés de quelques dizaines de litres, faciles à instrumenter et maintenir sous agitation, à alimenter en eaux usées et à vidanger, et sur lesquels effectuer des prélèvements. Ils sont alimentés par des eaux usées brutes (ou simplement prétraitées, c'est-à-dire dessablées et dégraissées), sans ajout de biomasse (seules les bactéries déjà présentes naturellement dans les eaux usées pourront jouer un rôle), avec une faible teneur en oxygène dissous assurant des conditions aérobies, et sont brassés par agitation lente évitant la décantation des matières en suspension. Deux pilotes identiques sont construits pour conduire des expérimentations en parallèle avec des conditions différentes en termes d'oxygène dissous.

De plus, afin d'évaluer la contribution possible d'un biofilm en paroi d'un pilote comparativement à un pilote sans biofilm dans les processus de transformation / dégradation des médicaments étudiés, il est prévu de réaliser des campagnes avec les mêmes conditions dans les deux pilotes, avec pour seule différence le développement préalable d'un biofilm sur l'un des deux.

Pour des raisons pratiques, il a été décidé d'installer les pilotes dans la halle d'essais de la STEU de la Feyssine à Villeurbanne, gérée par l'INRAE. La halle d'essais permet en effet de disposer d'une prise d'eaux usées brutes prétraitées et de pouvoir alimenter et vidanger les pilotes très facilement, avec des conditions idéales de travail sur place (réfrigérateurs, paillasse permettant la préparation des campagnes, laboratoire *in situ* pour le flaconnage, le conditionnement des échantillons et les analyses de routine, etc.).

5.2 DESCRIPTION DES PILOTES

Chaque pilote (Figure 60 à Figure 64) est constitué d'un fût en polyéthylène de 120 L équipé :

- D'un agitateur assurant le maintien en suspension des particules présentes dans les eaux usées sans toutefois entraîner une érosion du biofilm susceptible de se développer sur la paroi du fût.
- D'une pompe à air avec diffuseur permettant de maintenir une concentration en oxygène dissous fixée.
- De capteurs d'oxygène dissous (modèle optique Ponsel Digisens Optod), de pH (modèle Ponsel PHEHT), de température et de potentiel rédox combinés (modèle Ponsel Digisens EHAN), alimentés par et connectés à un boîtier de communication (modèle Ponsel Module 4001) relié à une centrale d'acquisition de données (modèle Sofrel S550). Tous les capteurs sont systématiquement étalonnés au démarrage des expérimentations (Figure 65) et ensuite vérifiés régulièrement avec des solutions étalons.
-



Figure 60. Vue générale des deux pilotes et de l'ordinateur connecté à la centrale d'acquisition de données Sofrel S550 dans la halle d'essais de la Feyssine.



Figure 61. Vue intérieure des capteurs installés en partie basse des pilotes.

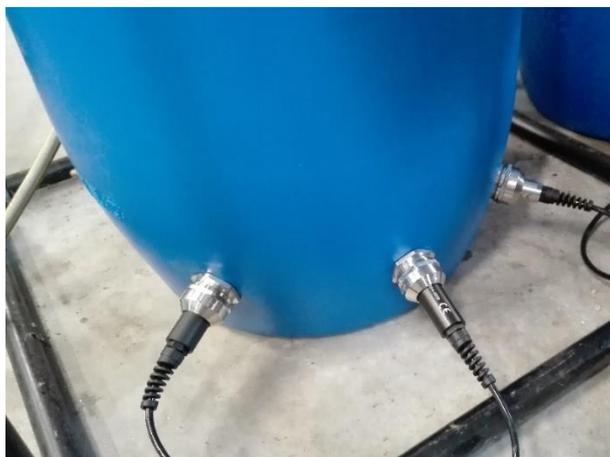


Figure 62. Vue extérieure des capteurs et des presse-étoupes installés en partie basse des pilotes.



Figure 63. Vue du boîtier d'alimentation et de communication Ponsel Module 4001 et de la centrale d'acquisition Sofrel S550.



Figure 64. Vue de la tige de l'agitateur du pilote.



Figure 65. Etalonnage des capteurs.

5.3 ESSAIS DE DEVELOPPEMENT DE BIOFILM

Un premier essai de développement de biofilm sur la paroi intérieure d'un pilote a été effectué durant 28 jours, du 22 mars au 19 avril 2016, avec de grandes pales à la base de la tige de l'agitateur. Durant les 28 jours, le brassage a été maintenu ainsi qu'une aération continue et des apports périodiques d'eaux usées. Le suivi régulier a montré l'absence de développement significatif de biofilm tout au long des 28 jours (Figure 66).



Figure 66. Vue intérieure du fût après essai infructueux de développement d'un biofilm durant 28 jours (22 mars -19 avril 2016).

Un deuxième essai a été réalisé après ponçage du fût au papier de verre. L'essai a été conduit durant 46 jours, du 19 avril au 2 juin 2016, avec une réduction progressive de l'agitation : le développement d'une mince couche de biofilm, non uniforme et discontinue, a été observé sur la paroi à partir d'une vingtaine de jours, mais elle est restée très insuffisante même au bout de 46 jours (Figure 67) pour pouvoir évaluer sa contribution additionnelle éventuelle par rapport au pilote sans biofilm. Les essais de développement d'un biofilm se révélant infructueux, il a été décidé de mener les expérimentations sans biofilm.

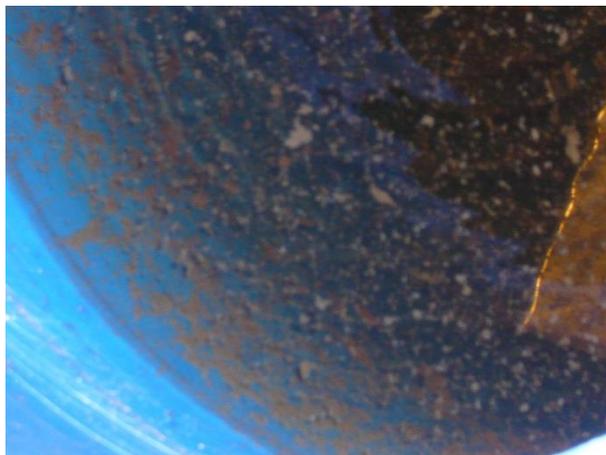


Figure 67. Vue intérieure du fût après développement très partiel d'un biofilm durant 46 jours (19 avril – 22 juin 2016).

5.4 MEDICAMENTS DANS LES EAUX USEES EN ENTREE DE LA STEU DE LA FEYSSINE

Un échantillon d'eaux usées brutes (Figure 68) a été prélevé le 18/02/2016 de 9h30 à 9h40 afin de réaliser une première détermination des concentrations en phase dissoute des médicaments étudiés. Les résultats sont fournis **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et sont illustrés Figure 69. A titre de comparaison, les valeurs mesurées durant les campagnes exploratoires dans la galerie de Chouilly et sur le tronçon Bouclage Nord 2 à Annemasse (voir Figure 20) sont également fournies dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et sont représentées Figure 70.



Figure 68. Point d'alimentation des pilotes en eaux usées brutes de la halle d'essais de la Feysine.

Tableau 11. Concentrations (ng/L) en médicaments en phase dissoute dans l'échantillon d'eaux usées brutes de la Feysine, dans la galerie de Chouilly et sur le tronçon Bouclage Nord 2 à Annemasse.

	LoD (ng/L)	LoQ (ng/L)	Feyssine (ng/L)	Chouilly (ng/L)	Annemasse (ng/L)
Paracétamol	1.1	12.2	230500	69550	104750
Aténolol	0.5	4.1	1240	<Lq	1070
Ciprofloxacine	3.5	35.3	<Lq	<LD	<LD
Sulfaméthoxazole	1.2	5.9	727	<LD	140
Propranolol	0.2	0.6	142	88	242
Carbamazépine	0.2	0.6	548	47	118
Kétoprofène	1.0	9.8	1805	584	1300
Econazole	0.6	1.2	<LD	11	92
Diclofénac	1.0	5.0	1089	453	999
Acide salicylique	0.7	13.3	9905	950	899
Ibuprofène	0.15	0.45	6305	1158	7905
Ethinylestradiol	0.4	7.3	<LD	<LD	<LD
Meropenem	8	50	<LD	<LD	<LD
Aztréonam	8	50	<LD	<LD	<LD
Vancomycine	8	50	<LD	<LD	<LD

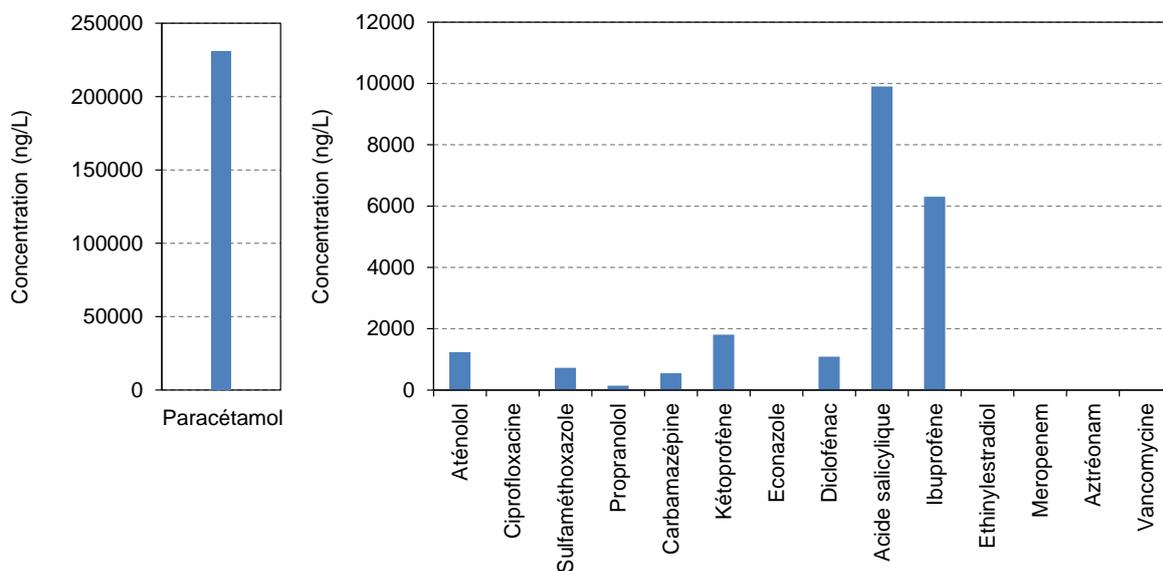


Figure 69. Concentrations (ng/L) dans l'échantillon d'eaux usées brutes de la Feyssine (axe du paracétamol séparé).

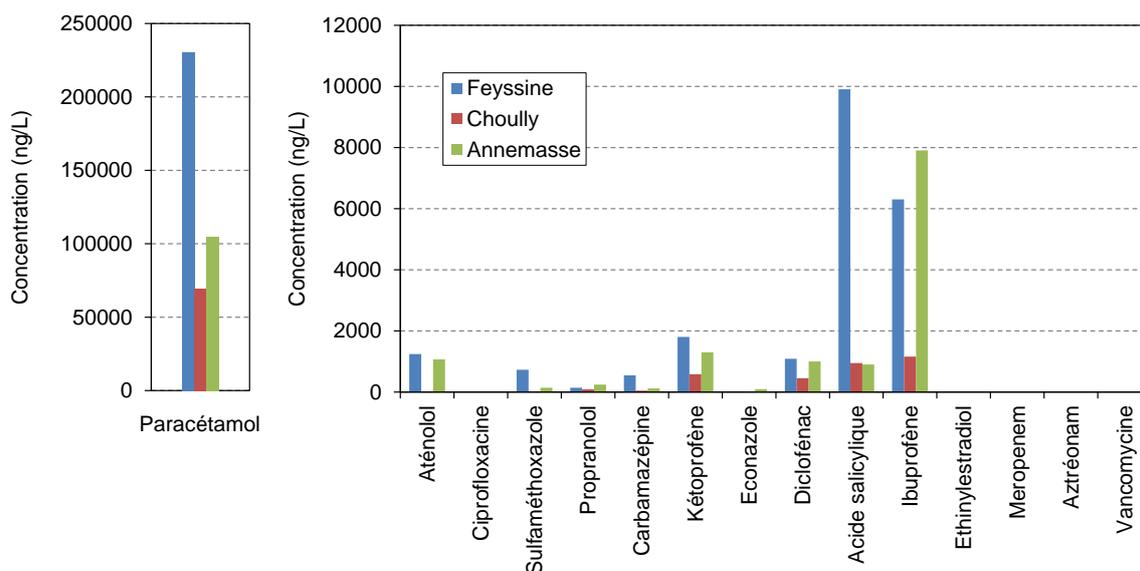


Figure 70. Concentrations (ng/L) en médicaments en phase dissoute comparées entre la Feyssine, la galerie de Chouilly et le tronçon Bouclage Nord 2 à Annemasse (axe du paracétamol séparé).

Les concentrations dans l'échantillon de la Feyssine sont globalement supérieures ou très supérieures à celles observées dans la galerie de Chouilly, et du même ordre de grandeur ou supérieures (cas du paracétamol et de l'acide salicylique notamment) à celles observées dans le tronçon Bouclage Nord 2 à Annemasse. Comme sur les deux autres sites, les concentrations en CIP, ETH, MER, AZT et VAN sont inférieures aux limites de détection.

5.5 RESULTATS

Des difficultés imprévues ont été rencontrées à plusieurs reprises lors des expérimentations avec des eaux usées, alors que les premiers tests des pilotes en eau claire avaient été satisfaisants. Les concentrations en oxygène dissous ne pouvaient pas être obtenues aux niveaux voulus entre 0,1 et 1 mg O₂/L. Il a donc fallu faire des tests supplémentaires.

Les capteurs d'oxygène dissous, de rédox et de température installés dans les pilotes ont tous été réétalonnés le 10/11/2017. Des essais d'oxygénation effectués du 3 au 5 décembre 2017 ont montré que les diffuseurs d'air permettaient de maintenir une concentration en oxygène dissous jusqu'à environ 1 mg O₂/L (Figure 71) : les pilotes 1 et 2 avaient pour consignes respectives des concentrations de 0,5 et 1,0 mg O₂/L qui ont été approximativement atteintes, leur réglage précis étant délicat dans cette première phase. Néanmoins, la durée nécessaire à la stabilisation des concentrations en oxygène était beaucoup trop longue, environ 24 heures.

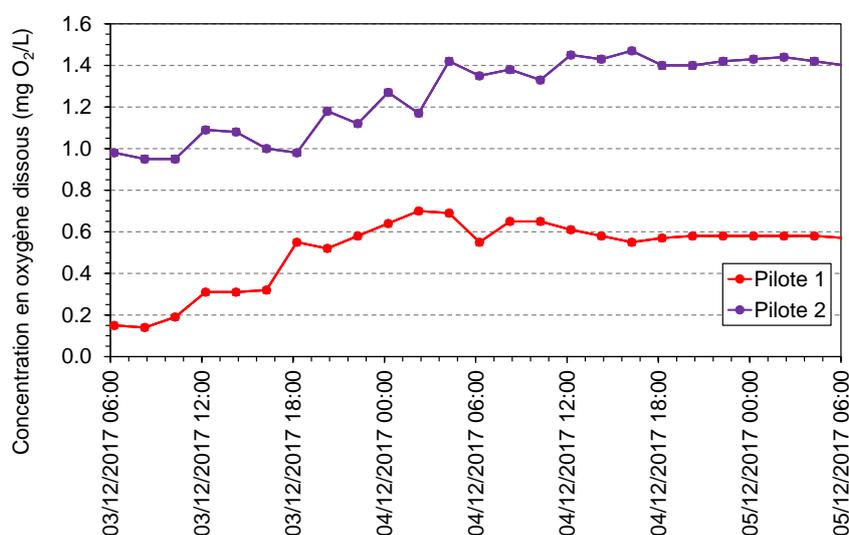


Figure 71. Concentration en oxygène dissous durant les essais préliminaires d'oxygénation dans les pilotes du 3 au 5 décembre 2017 à la Feyssine.

Le 05-06/12/2017, après la vidange des pilotes à 7h40 et leur remplissage avec de nouvelles eaux usées à 7h50, pour représenter les conditions réelles d'une expérimentation, la concentration en oxygène dissous, initialement non nulle en raison du transfert et de l'agitation liée au remplissage, a très rapidement atteint zéro et n'a pas pu augmenter pendant les 12 heures qui ont suivi (Figure 72).

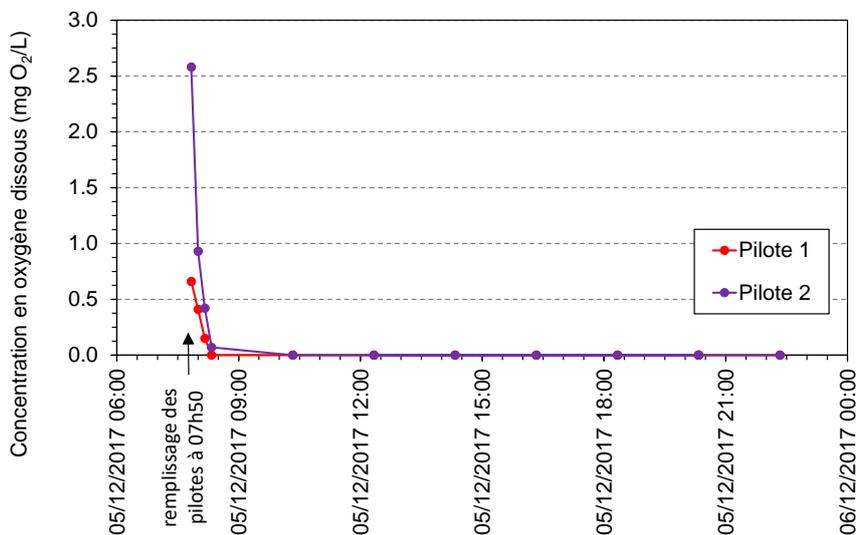


Figure 72. Concentration en oxygène dissous durant l'expérimentation du 05-06/12/2017 à la Feysine.

Une nouvelle tentative a été effectuée le 07-08/12/2017 : on retrouve la même chute rapide d'oxygène dissous qui suit le remplissage des pilotes et l'impossibilité de faire remonter cette concentration même au bout de 24 heures (Figure 73). Un mesurage simultané du potentiel rédox a été réalisé (Figure 74) : il a permis de constater que le potentiel rédox, légèrement négatif au début de l'expérimentation, décroît constamment et atteint des valeurs fortement anaérobies inférieures à -400 mV après 24 h.

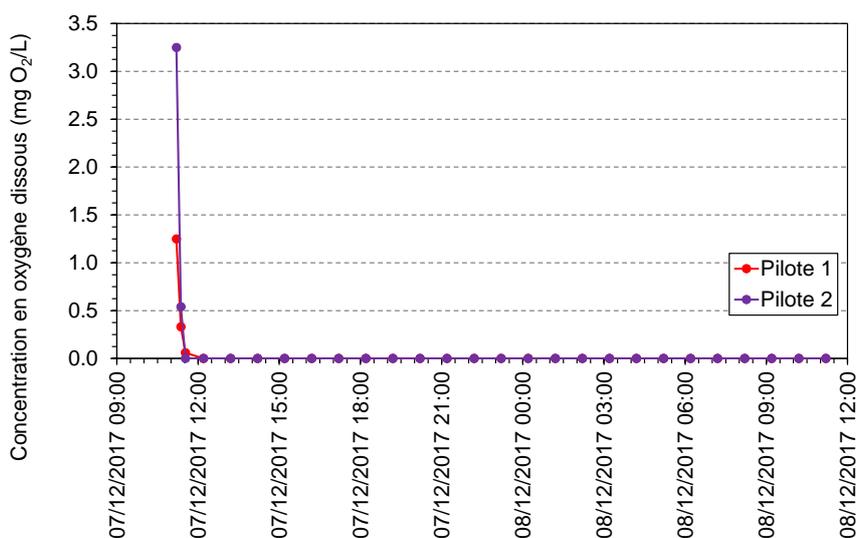


Figure 73. Concentration en oxygène dissous durant l'expérimentation du 07-08/12/2017 à la Feysine.

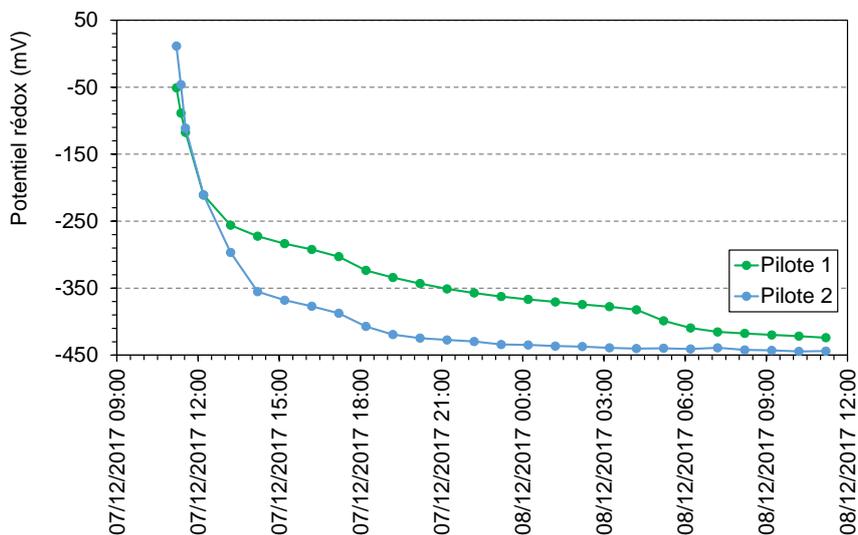


Figure 74. Potentiel rédox durant l'expérimentation du 07-08/12/2017 à la Feysine.

Les eaux usées qui arrivent à la STEU de la Feysine ont parcouru des distances très longues en réseau (plus de 15 km), avec des temps de séjour importants, notamment en période nocturne, qui favorisent le passage en conditions anoxiques et même anaérobies. Elles parviennent donc à la station dans des conditions très différentes des conditions aérobies recherchées. Les diffuseurs d'air des pilotes sont prévus pour maintenir une légère oxygénation d'eaux usées aérobies : ils ne permettent pas de remettre en conditions aérobies des eaux usées avec un potentiel rédox initial défavorable. Par ailleurs, même si maintenir une concentration en oxygène entre 0,1 et 1,0 mg O₂/L dans les pilotes était possible, les médicaments que nous aurions mesurés auraient été au préalable significativement affectés par les conditions anoxiques ou aérobies rencontrées durant le transport dans le réseau, ce qui n'était pas ce que nous cherchions à observer.

5.6 CONCLUSIONS

La phase de la tâche 2.1 réalisée à la Feysine a permis :

- De mettre au point, tester et valider les pilotes.
- De constater qu'il n'était pas possible d'assurer les conditions aérobies recherchées pour les expérimentations.

Nous avons donc décidé de mettre un terme aux essais sur les eaux usées en entrée de la STEU de la Feysine et de rechercher un autre site d'installation des pilotes. Il a été proposé de les installer sur la STEU de Bellecombe, après vérification préalable des conditions aérobies des eaux usées en entrée de STEU et de la possibilité de maintenir les concentrations en oxygène voulues dans les pilotes.

6. ESSAIS PILOTES A BELLECOMBE

6.1 INSTALLATION DES PILOTES ET TESTS PRELIMINAIRES

Les pilotes initialement installés dans la halle d'essais de la STEU de la Feyssine (voir chapitre 5) ont été déplacés et installés sous abri à l'entrée de la STEU de Bellecombe (Figure 75).



Figure 75. Installation des deux pilotes à l'entrée de la STEU de Bellecombe.

Des tests préliminaires ont été réalisés du 18 au 21/12/2017 en entrée de station, avec mesurage de l'oxygène dissous et du potentiel rédox durant 48 heures (Figure 76). Les eaux usées ont une teneur en oxygène dissous élevée comprise entre 5 et 9 mg O₂/L et un potentiel rédox positif compris entre +70 et +120 mV, avec un coefficient de corrélation $r = 0,86$ entre ces deux grandeurs. Les conditions aérobies recherchées, permises par des pentes assez fortes et des vitesses d'écoulement élevées dans le réseau à l'amont de la station, sont donc vérifiées sur ce site.

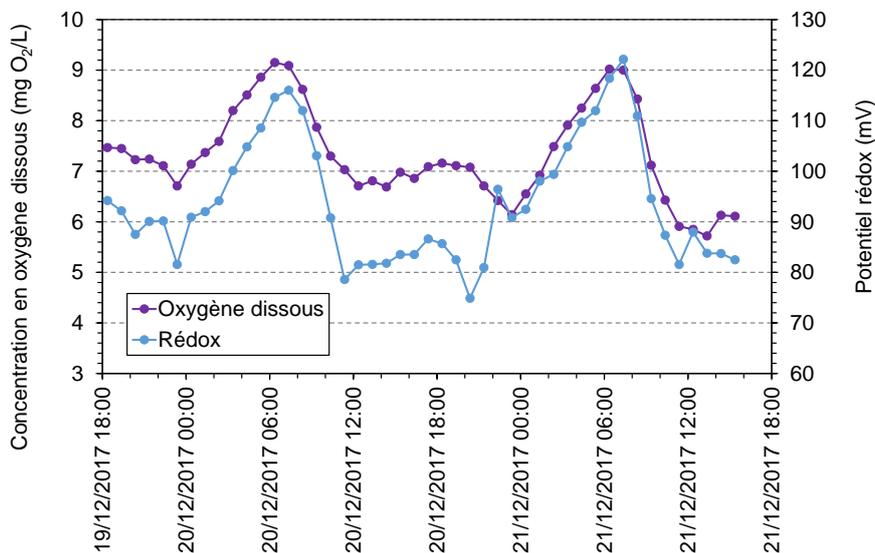


Figure 76. Concentration en oxygène dissous et potentiel rédox des eaux usées en entrée de la STEU de Bellecombe du 19 au 21 décembre 2017.

6.2 PROTOCOLE EXPERIMENTAL

A l'instant $t = 0$, les pilotes sont remplis avec environ 80 L d'eaux usées prélevés en entrée de la STEU de Bellecombe, l'agitation et l'oxygénation par les diffuseurs d'air sont mises en fonctionnement. A des instants prédéfinis ($t = 0$ h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h et 24 h, avec quelques adaptations possibles en fonction des contraintes survenues durant les expérimentations), des échantillons sont prélevés manuellement à l'aide d'un bécher en plastique de 1 L et immédiatement transférés dans des flacons en verre (1 L) ou plastique (2 L) placés au réfrigérateur en vue des analyses ultérieures. Dès la fin des prélèvements, au bout de 24 h ou 31 h selon les campagnes, tous les flacons sont placés dans des glacières munies de pains de glace, puis livrés aux laboratoires d'analyses partenaires (LAEPS à Bonneville pour les analyses des paramètres classiques, à l'ISA à Villeurbanne pour les analyses de médicaments).

Le matériel de prélèvement (préleveurs, flaconnage) est préalablement nettoyé selon le protocole développé par l'observatoire SIPIBEL et inspiré du protocole « AQUAREF » (Eymery *et al.*, 2011).

6.3 ANALYSES EFFECTUEES

Les paramètres suivis durant les expérimentations sur pilotes sont indiqués Tableau 11. Les molécules indiquées en gris clair ne sont pas présentées dans le paragraphe 6.4 « Résultats » car les valeurs obtenues ont toutes été inférieures à la LD. Les limites de détection et de quantification en phase dissoute des résidus de médicaments et des métabolites sont présentées dans le Tableau 12 et le Tableau 13 respectivement.

Tableau 11. Analyses effectuées sur les échantillons horaires prélevés durant les expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

Mesurage en continu par capteurs	Oxygène dissous, température, potentiel rédox
Paramètres chimiques classiques	pH, MES, MVS, DBO ₅ , DCO COT, COD, NTK, NH ₄ ⁺ , P _{tot} , PO ₄ ³⁻
Résidus de médicaments en phase dissoute	Paracétamol, ciprofloxacine, aténolol, sulfaméthoxazole, propranolol, carbamazépine, kétoprofène, diclofénac, acide salicylique, ibuprofène, éconazole, éthinylestrodiol, aztreonam, meropenem, vancomycine
Métabolites et produits de dégradation du diclofénac (DCF)	DCF impurity E, DCF 4HO, DCF 5HO, DCF CCOH, DCF glucuronide, DCF CPAB, DCF impurity B, DCF lactam, DCF impurity C,
Métabolites et produits de dégradation du sulfaméthoxazole (SMX)	SMX glucuronide, SMX impurity A, SMX hydroxylamine, SMX-NO, SMX-NO ₂ , SMX impurity F, SMX impurity E, SMX impurity C

Tableau 12. Limites de détection et de quantification des médicaments étudiés en phase dissoute (ng/L).

Molécule	LD	LQ	Molécule	LD	LQ
Paracétamol	1,1	12,2	Econazole	0,6	1,2
Aténolol	0,5	4,1	Diclofenac	1,0	5,0
Ciprofloxacine	3,5	15,0	Acide salicylique	0,7	13,3
Sulfaméthoxazole	1,2	5,9	Ibuprofen	0,15	0,45
Propranolol	0,2	0,6	Ethinylestrodiol	0,4	7,3
Carbamazépine	0,2	0,6	Meropenem	8	50
Kétoprofène	1,0	9,8	Aztreonam	8	50
			Vancomycin	8	50

Tableau 13. Limites de détection et de quantification des métabolites et produits de dégradation en phase dissoute (ng/L).

Molécules	LD	LQ	Molécules	LD	LQ
SMX impurity A	0,3	1	DCF impurity E	3,3	10
SMX hydroxylamine	33,3	100	DCF HO4'	1,7	5
SMX-NO	-	-	DCF HO5'	33,3	100
SMX-NO ₂	16,7	50	DCF CCOH	1,7	5
SMX glucuronide	3,3	10	DCF glucuronide	33,3	100
SMX impurity F	1,7	5	DCF CPAB	1,7	5
SMX impurity E	-	-	DCF impurity B	3,3	10
SMX impurity C	-	-	DCF lactam	0,3	1
			DCF impurity C	16,7	50

6.4 RESULTATS

6.4.1 Introduction

Cette partie rassemble les résultats obtenus pour les trois campagnes sur pilotes qui ont été menées à Bellecombe (21/03/2018, 24/04/2018 et 30/05/2018). Pour chaque polluant, les résultats sont présentés sous la forme de trois graphes correspondant à chacune des campagnes avec des conditions d'expérimentation différentes. La première campagne comporte les résultats d'un pilote à 0,5 mg O₂/L et d'un pilote à 1 mg O₂/L. La seconde, d'un pilote à 0,1 mg O₂/L et d'un pilote à 1 mg O₂/L. La troisième campagne présente les résultats d'un pilote avec biofilm et d'un pilote sans biofilm (Figure 77), pour une concentration identique de 0,5 mg O₂/L dans les deux pilotes. Contrairement aux essais réalisés à la Feysine (paragraphe 5.3), ceux réalisés à Bellecombe ont permis un développement de biofilm dès les 2-3 premiers jours (Figure 77). Malheureusement, les contraintes de temps, de personnel et de budget en fin de projet n'ont pas permis d'aller plus avant sur le développement et le rôle du biofilm.



Figure 77. Pilote sans biofilm (à gauche) et avec biofilm (à droite).
Le biofilm s'est développé en 2-3 jours du 25 au 27 mai 2018 à Bellecombe.

Chaque fois que l'information est disponible, les incertitudes de mesure ont été représentées sur les différents graphiques par des barres verticales. La seconde campagne a duré plus longtemps, c'est pour cela que le temps indiqué en abscisse va jusqu'à 31 h et que tous les graphiques sont établis sur cette base pour faciliter les comparaisons visuelles. En revanche, les commentaires sur les campagnes sont faits sur une base de 24 h.

6.4.2 Oxygène dissous

Pour les trois campagnes, la régulation des concentrations en oxygène dans les pilotes autour des valeurs prédéfinies s'est déroulée de manière satisfaisante (Figure 78). Les conditions aérobies recherchées sont établies de manière stable durant l'ensemble des expérimentations.

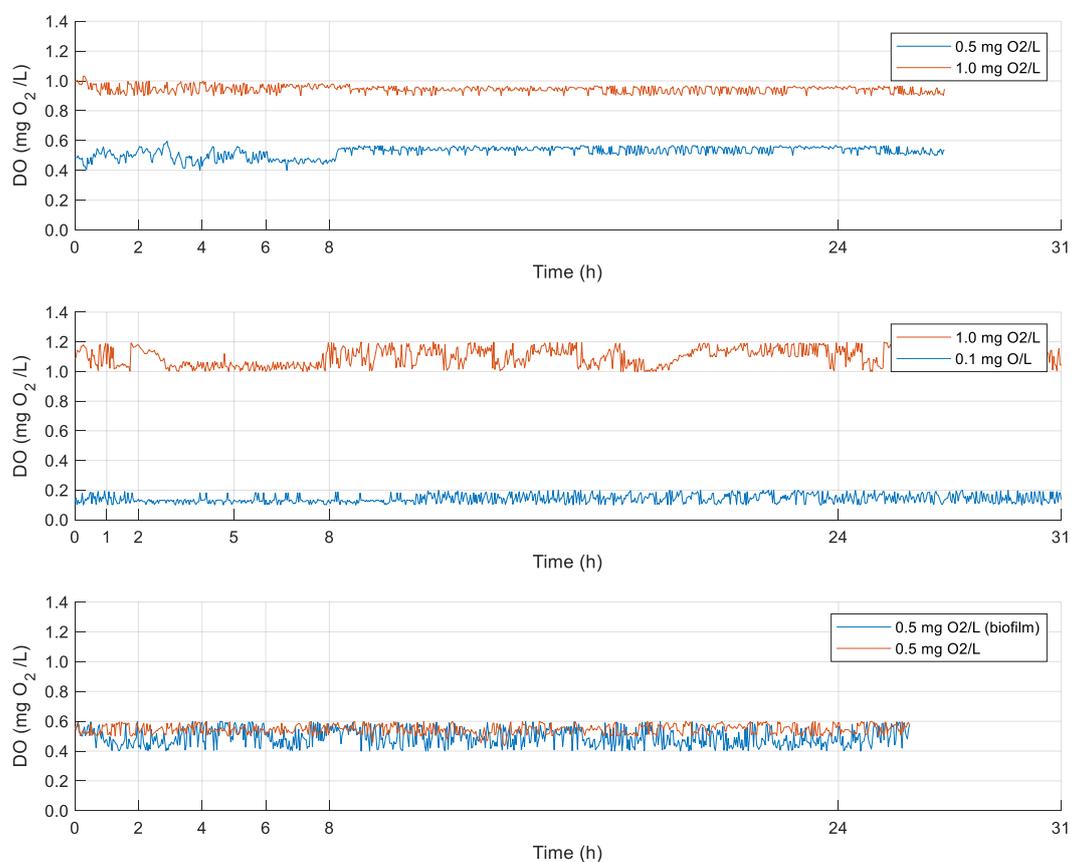


Figure 78. Evolution de la concentration en oxygène dissous au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

6.4.3 Température

Les températures présentent des évolutions journalières : il fait globalement plus chaud en journée que la nuit (Figure 79). On observe également qu'il a fait beaucoup plus froid lors de la première campagne, ce qui pourrait expliquer une activité biochimique plus réduite durant cette campagne.

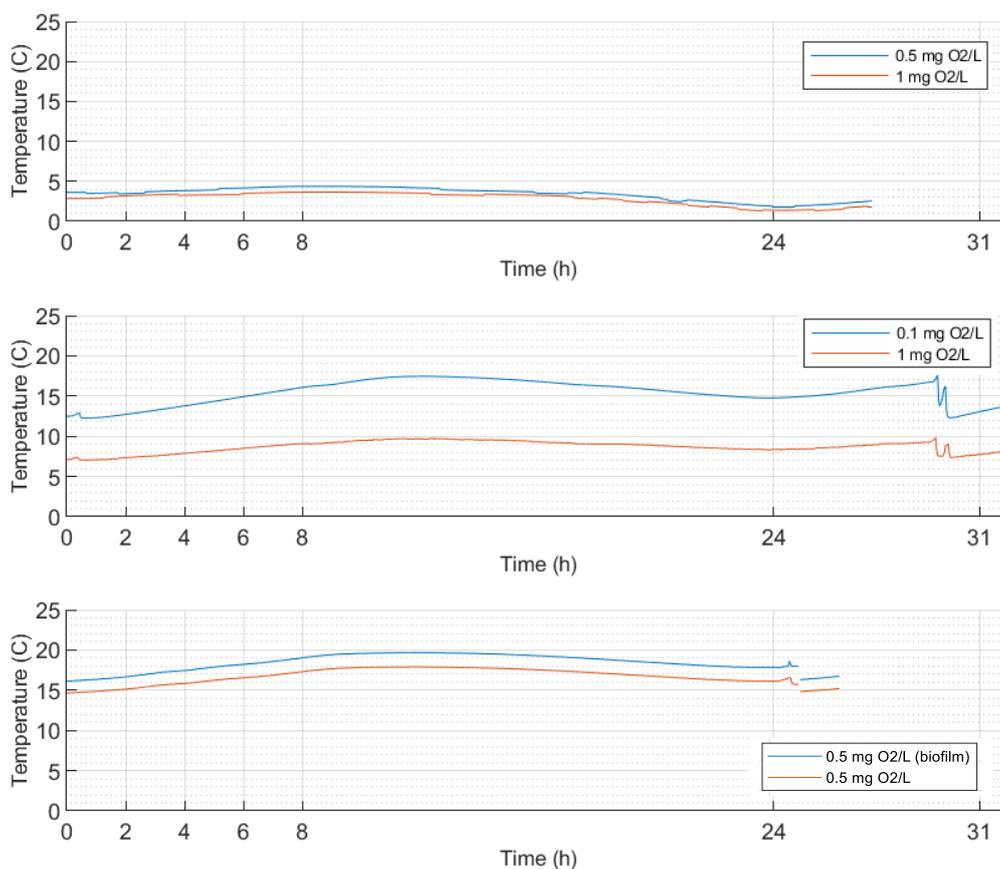


Figure 79. Evolution de la température au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

6.4.4 Potentiel rédox

Le potentiel rédox reste stable au cours des campagnes (Figure 80). Il est plus élevé lorsque la concentration en oxygène dissous l'est aussi, ce qui est cohérent.

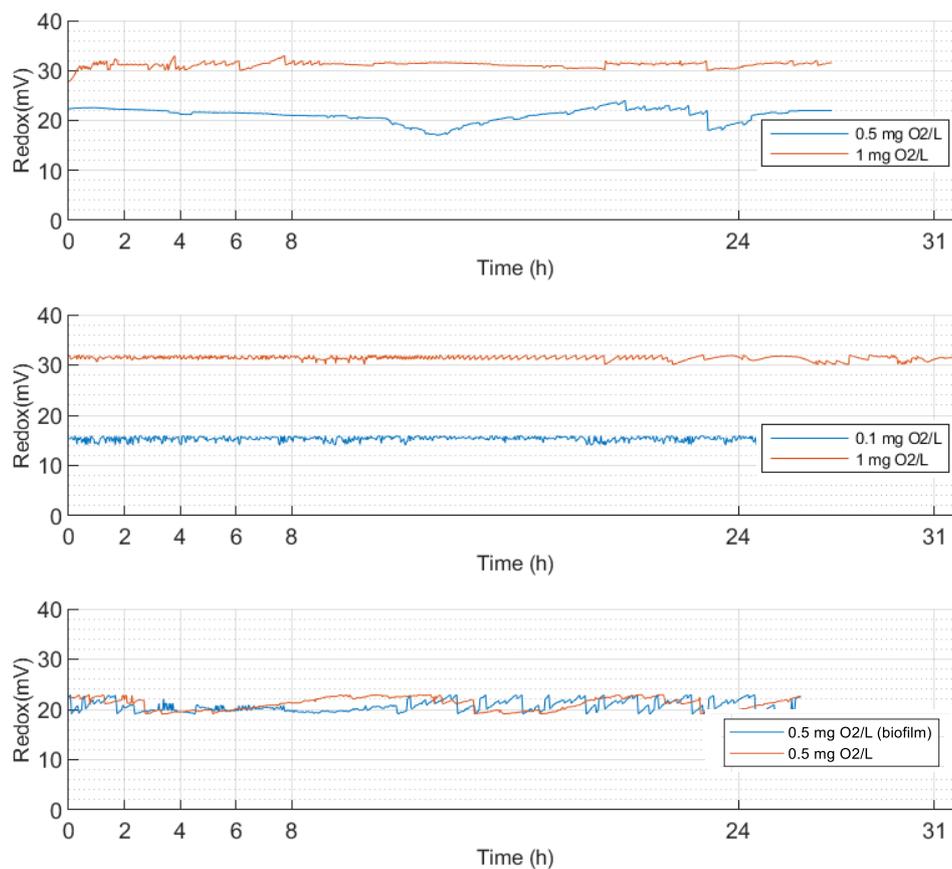


Figure 80. Evolution du potentiel rédox au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

6.4.5 pH

Pour les trois campagnes, le pH varie entre 7,0 et 8,1 (Figure 81). Il augmente très légèrement dans tous les pilotes au cours du temps : les variations sont comprises entre +3,8 % et +14,1 %.

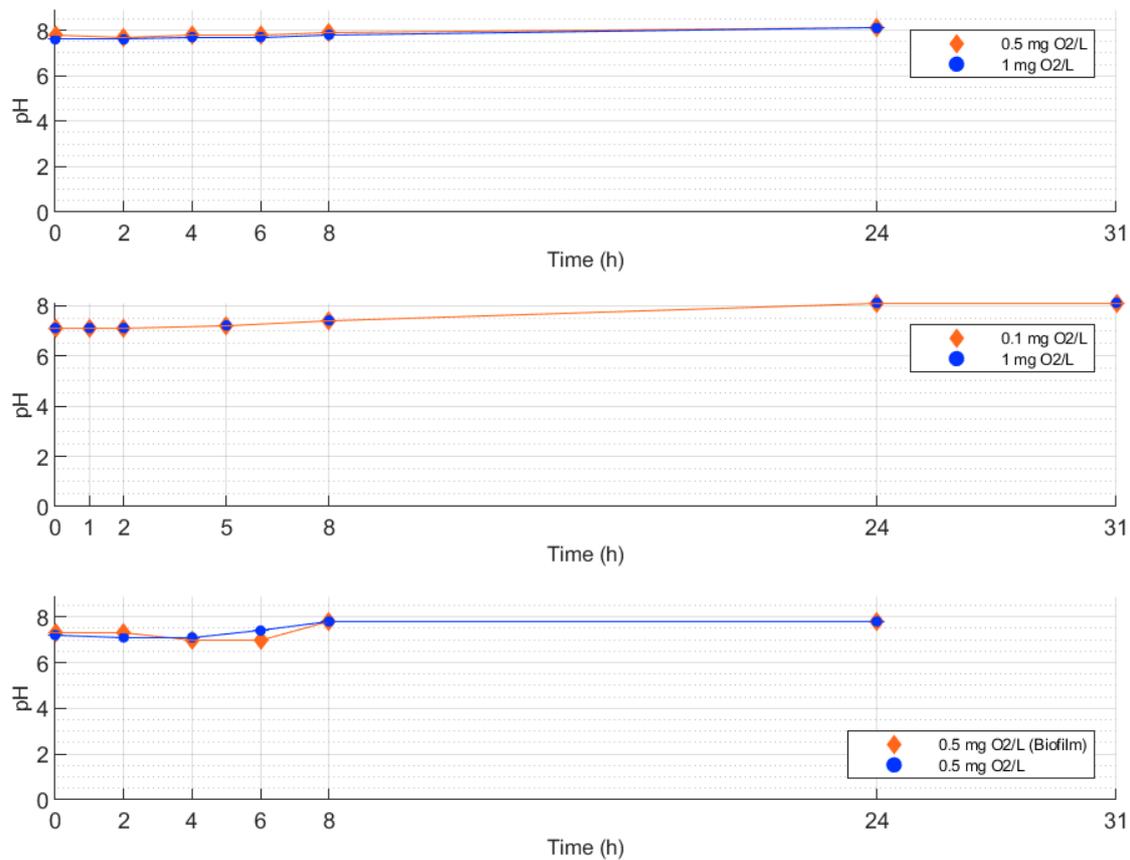


Figure 81. Evolution du pH au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

6.4.6 MES

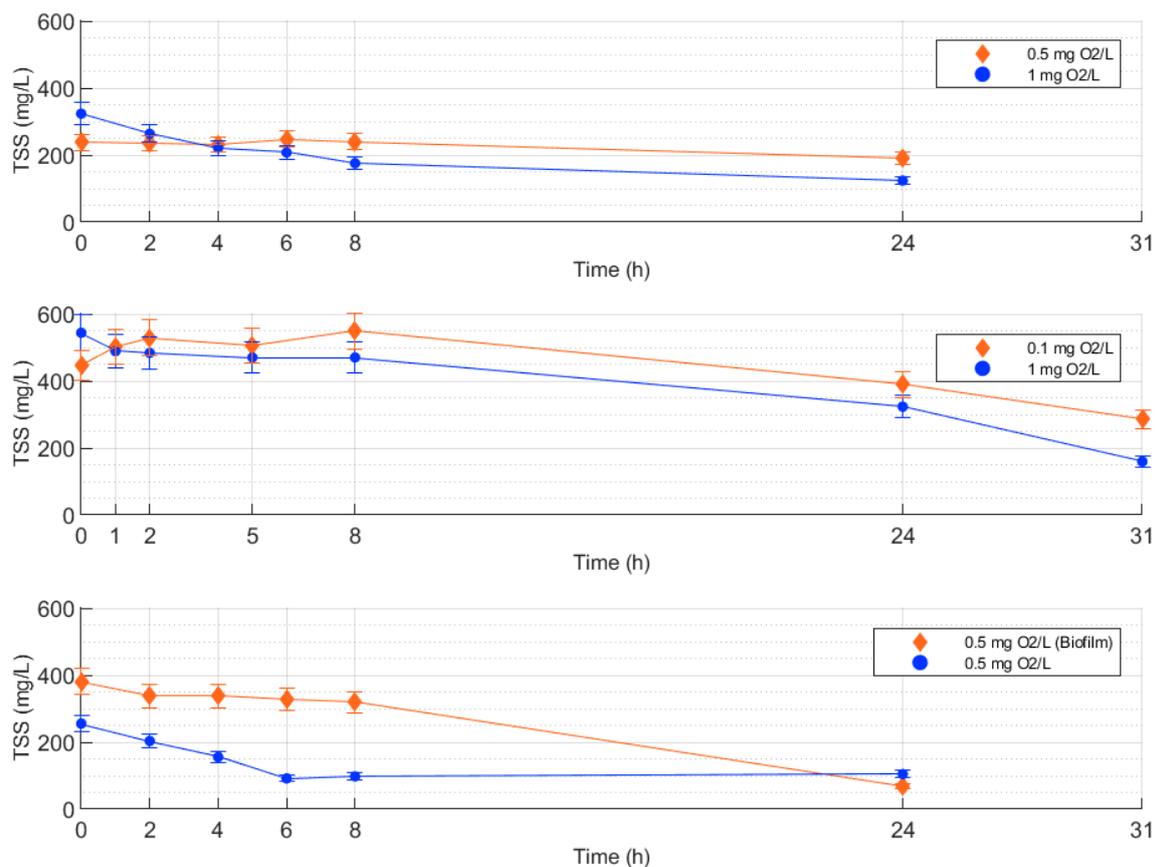


Figure 82. Evolution de la concentration en MES au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en MES minimale observée est de 69 mg/L et la concentration maximale observée est de 550 mg/L (Figure 82). La tendance générale observée est à la baisse. Les variations de concentration des campagnes vont de -19,3 % à -81,9 % et sont toutes négatives.

On note, pour les deux premières campagnes, une baisse plus marquée des MES lorsque la concentration en oxygène dissous est plus importante. La présence de biofilm semble liée à une dégradation plus rapide des MES puisqu'on observe une baisse de -81,9 % dans le pilote concerné contre seulement -59,0 % sans biofilm. La concentration significativement plus importante en MES dans le pilote avec biofilm pourrait aussi être expliquée par un décrochement partiel du biofilm au moment du remplissage en début de manipulation. On remarque en effet une allure différente de la courbe en présence de biofilm, non seulement pour les MES, mais également pour les polluants organiques étudiés ci-après : DBO₅, DCO, COD, COT, etc., ce qui est cohérent.

6.4.7 MVS

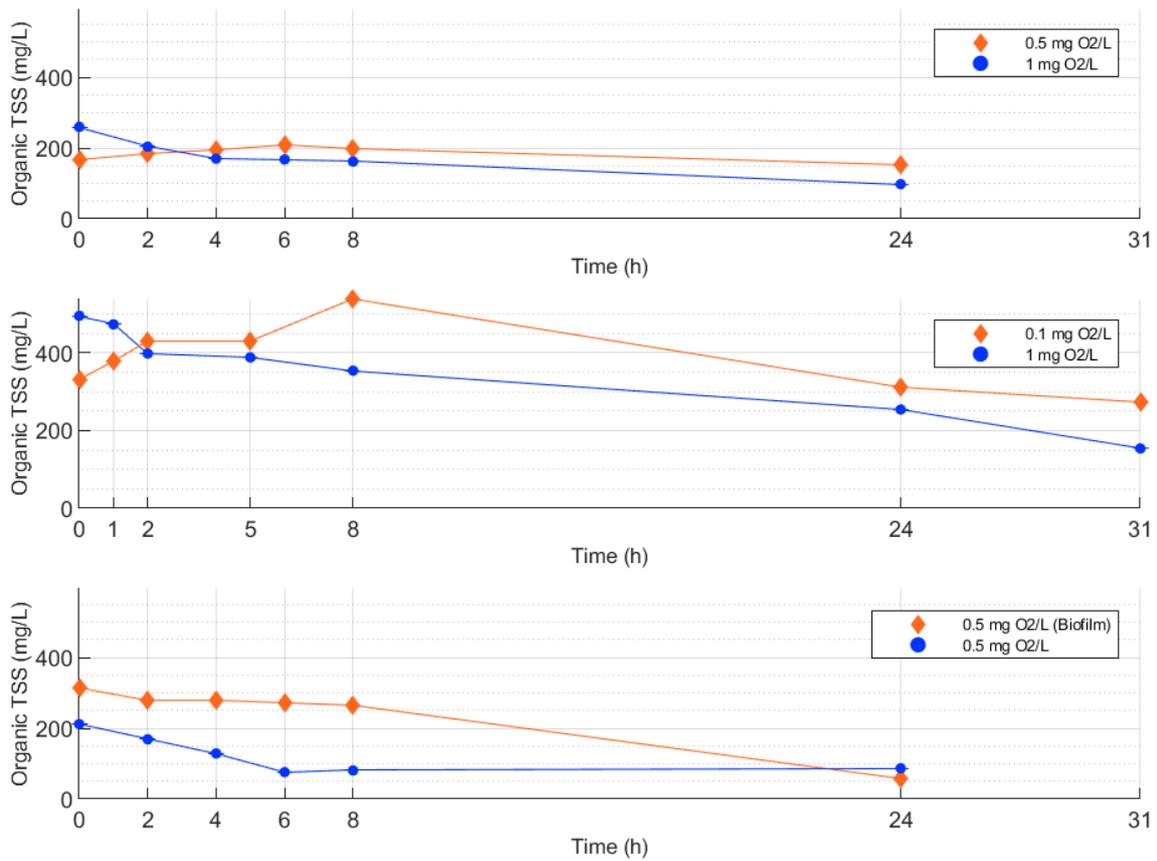


Figure 83. Evolution de la concentration en MVS au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en MVS minimale observée est de 57 mg/L et la concentration maximale observée est de 495 mg/L (Figure 83). La tendance générale observée est à la baisse. Les variations de concentration des campagnes vont de -5,2 % à -82 % et sont toutes négatives.

On note, pour les deux premières campagnes, une baisse plus marquée des MVS lorsque la concentration en oxygène dissous est plus importante. La présence de biofilm semble favoriser la dégradation rapide des MVS puisqu'on observe une baisse de -82 % dans le pilote concerné contre seulement -59 % sans biofilm. La concentration significativement plus importante en MVS dans le pilote avec biofilm pourrait être expliquée, comme pour les MES, par un décrochement partiel du biofilm au moment du remplissage en début de manipulation. On remarque en effet une allure différente de la courbe en présence de biofilm également pour les polluants organiques étudiés ci-après : DBO₅, DCO, COD, COT, etc., ce qui est cohérent.

6.4.8 DBO₅

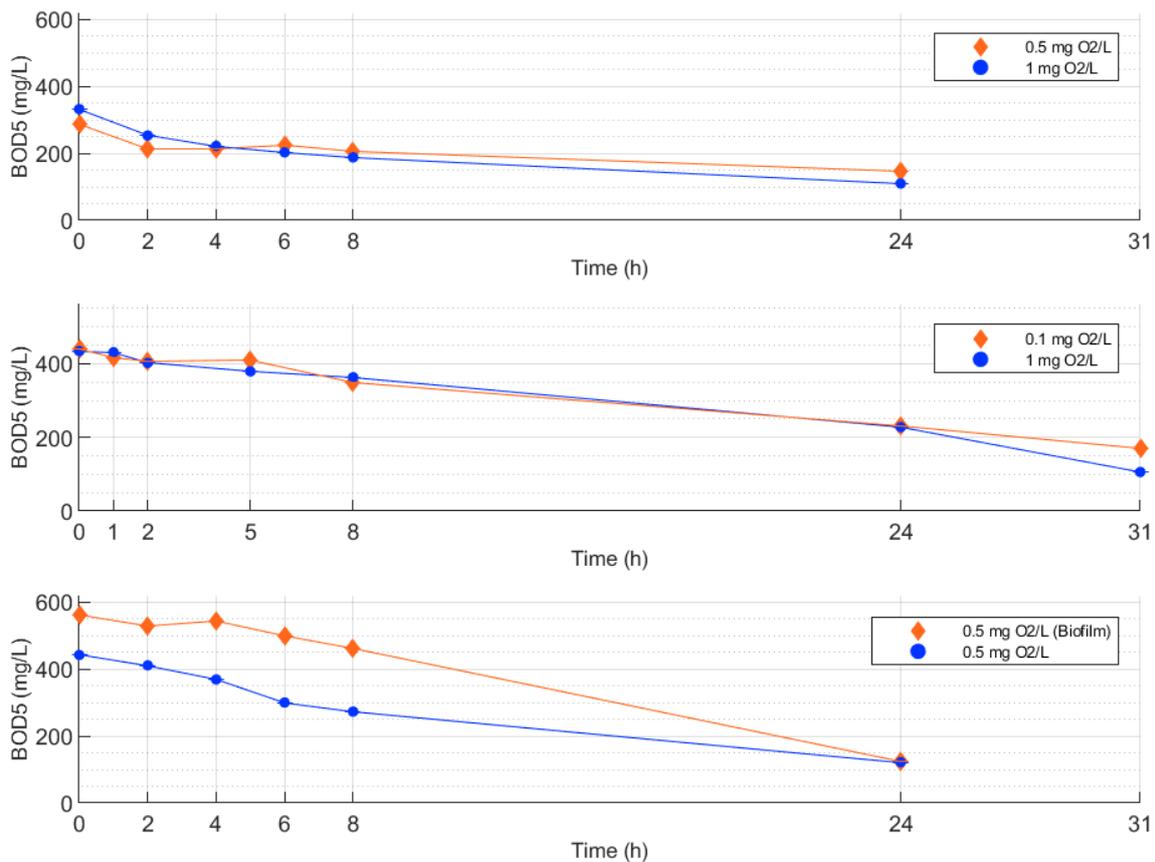


Figure 84. Evolution de la concentration en DBO₅ au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en DBO₅ minimale observée est de 110 mg/L et la concentration maximale observée est de 563 mg/L (Figure 84). Les variations de concentration au cours du temps vont de -48,6 % à -77,8 % et sont toutes négatives. La tendance générale est à la baisse. Les expérimentations montrent clairement que la DBO₅ est dégradée dans les conditions expérimentales des pilotes. Cependant, on n'observe pas d'impact significatif de la concentration en oxygène dissous sur la dégradation de la DBO₅ puisque, malgré des apports en oxygène différents, les allures des courbes restent similaires. Il est donc possible que dans les conditions expérimentales des pilotes l'oxygène dissous ne soit pas le facteur limitant de la dégradation de la DBO₅.

Pour la troisième campagne, les baisses de concentration observées en pourcentage sont assez voisines et respectivement de -77,8 % et -72,4 %. Mais, la baisse est plus importante en valeur absolue avec le biofilm puisque la concentration de départ est plus élevée. La dégradation apparaît donc plus importante en présence du biofilm, ce qu'on retrouve également pour la DCO, le COT et le COD.

6.4.9 DCO

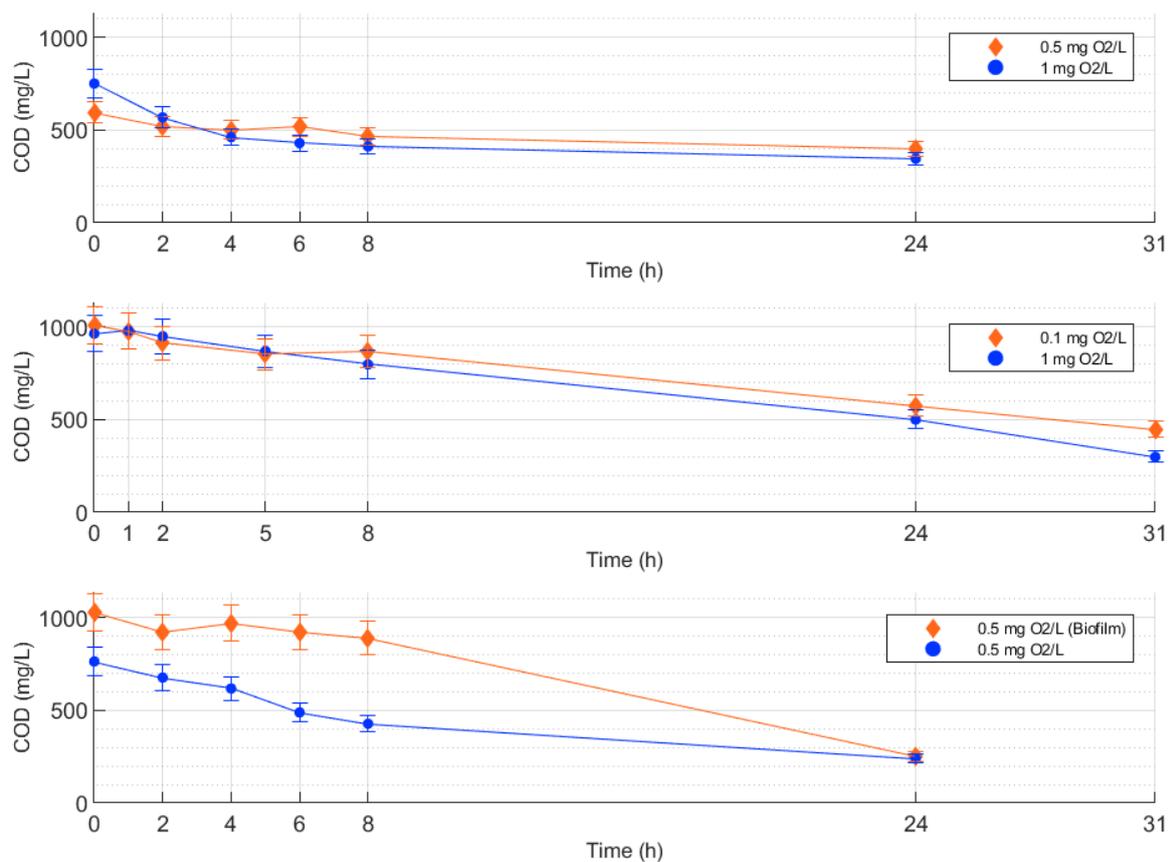


Figure 85. Evolution de la concentration en DCO au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en DCO minimale observée est de 240 mg/L et la concentration maximale observée est de 1 030 mg/L (Figure 85). Les variations de concentration au cours du temps vont de -32,6 % à -75,6 % et sont toutes négatives. La tendance générale est à la baisse. Au bout de 24 h, on note, pour les deux premières campagnes, une petite différence : la concentration la plus élevée en oxygène semble conduire à des concentrations en DCO finales plus faibles.

On observe par ailleurs une corrélation entre les concentrations en DBO₅ et les concentrations en DCO au cours des trois campagnes. Les allures des courbes sont similaires avec des concentrations environ deux fois supérieures pour la DCO. Ceci est cohérent puisque la DBO₅ représente la partie biochimiquement dégradable de la DCO, et que ce rapport de 2 entre DCO et DBO₅ est typique des eaux usées domestiques.

6.4.10 COT

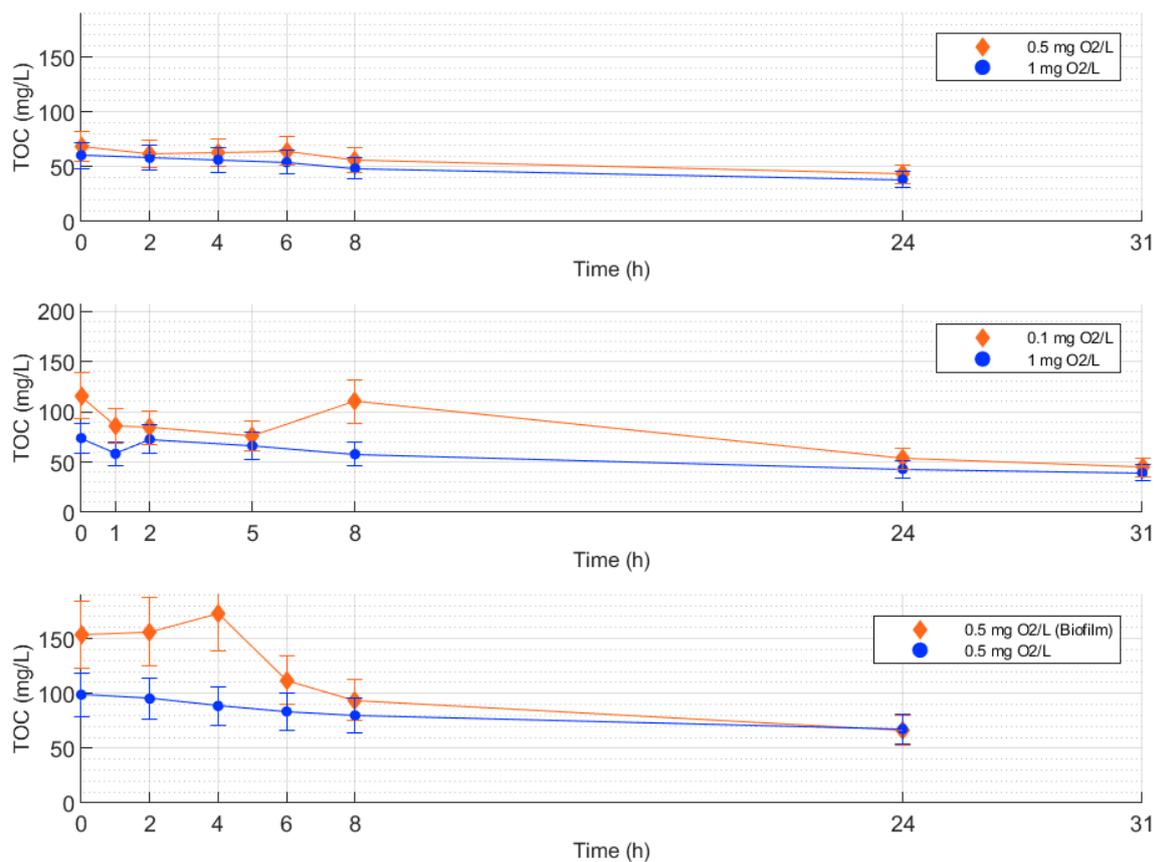


Figure 86. Evolution de la concentration en COT au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur l'ensemble des trois campagnes, la concentration en COT minimale observée est de 38,3 mg/L et la concentration maximale observée est de 173 mg/L (Figure 86). Les variations de concentration au cours du temps vont de -31,7 % à -56,5 % et sont toutes négatives. La tendance générale est à la baisse.

6.4.11 COD

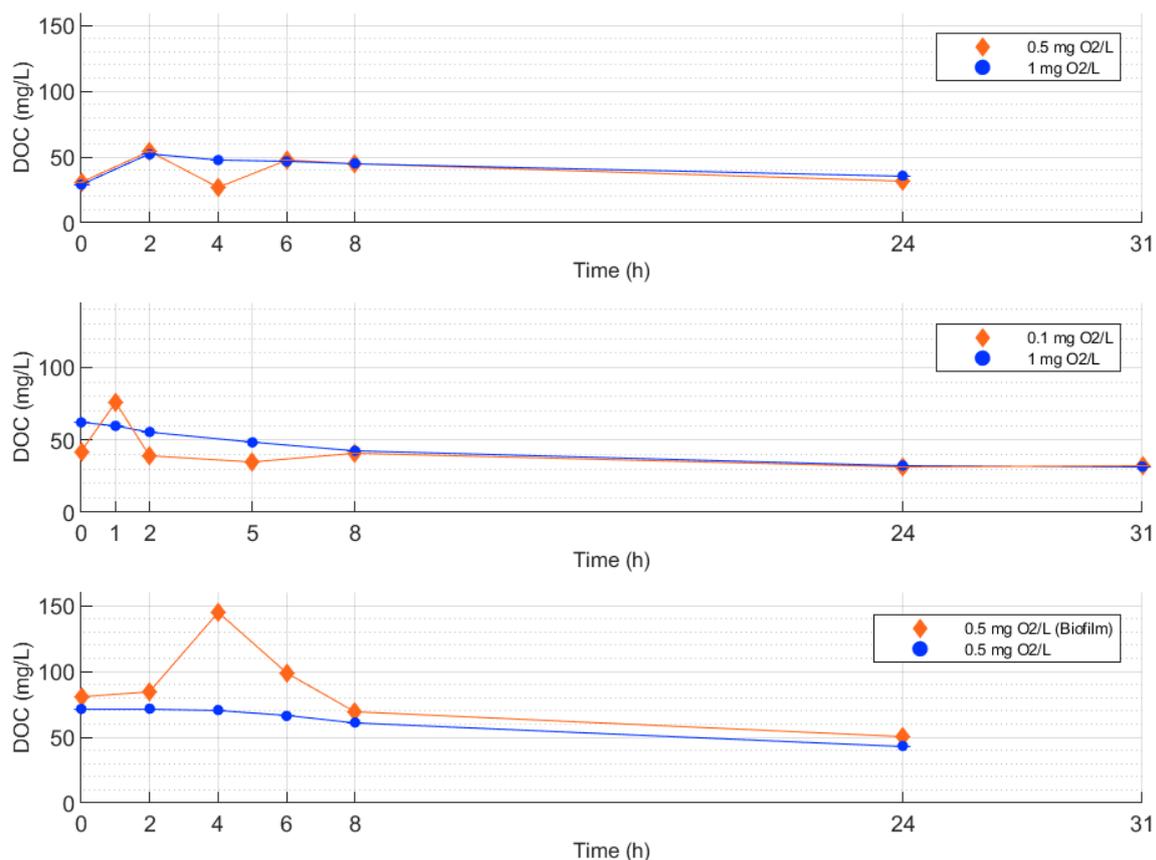


Figure 87. Evolution de la concentration en COD au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en COD minimale observée est de 27,1 mg/L et la concentration maximale observée est de 145 mg/L (Figure 87). Pour la première campagne, les évolutions des concentrations sont positives et respectivement égales à +4,3 % et à +23,6 %. Mais, ce résultat est principalement lié à des fluctuations des concentrations mesurées, qui laissent penser que la tendance générale serait globalement à la baisse, même faible. Pour les deux campagnes suivantes, les évolutions sont toutes négatives et varient entre -23,1 % et -48 %. La deuxième campagne présente des fluctuations assez semblables à celles de la première. On n'observe pas d'influence notable de la concentration en oxygène sur les évolutions des concentrations en COD.

6.4.12 NTK

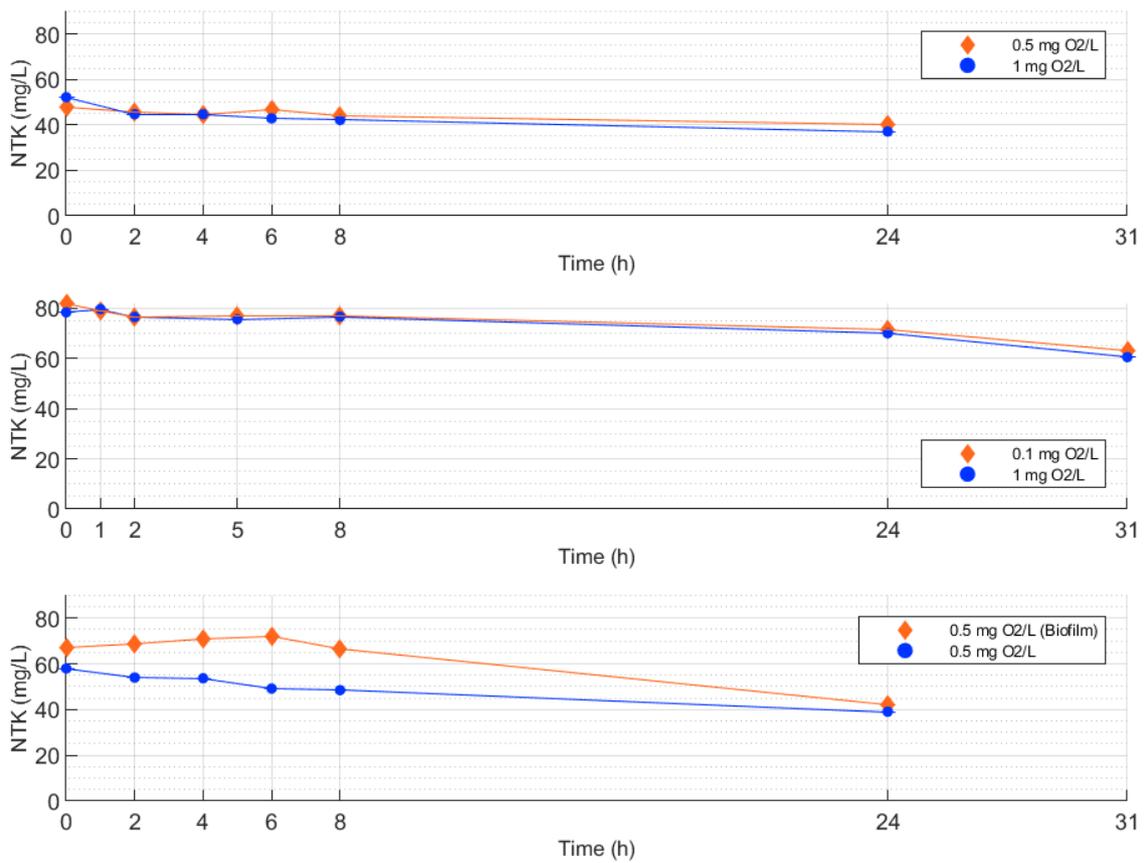


Figure 88. Evolution de la concentration en NTK au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en NTK minimale observée est de 37,1 mg/L et la concentration maximale observée est de 82,0 mg/L (Figure 88). Les évolutions des concentrations sont toutes négatives et varient entre -15,5 % et -36,9 %. La tendance générale est à la baisse. On n'observe pas d'influence notable de la concentration en oxygène dissous puisque les courbes et les évolutions sont similaires quelles que soient les différentes concentrations en oxygène appliquées sur les pilotes.

Quant à la présence de biofilm, les évolutions sont de -36,9 % et de -32,6 % respectivement avec et sans biofilm. Comme pour la DBO₅ et la DCO, la baisse est plus importante en valeur absolue en présence de biofilm.

6.4.13 NH₄⁺

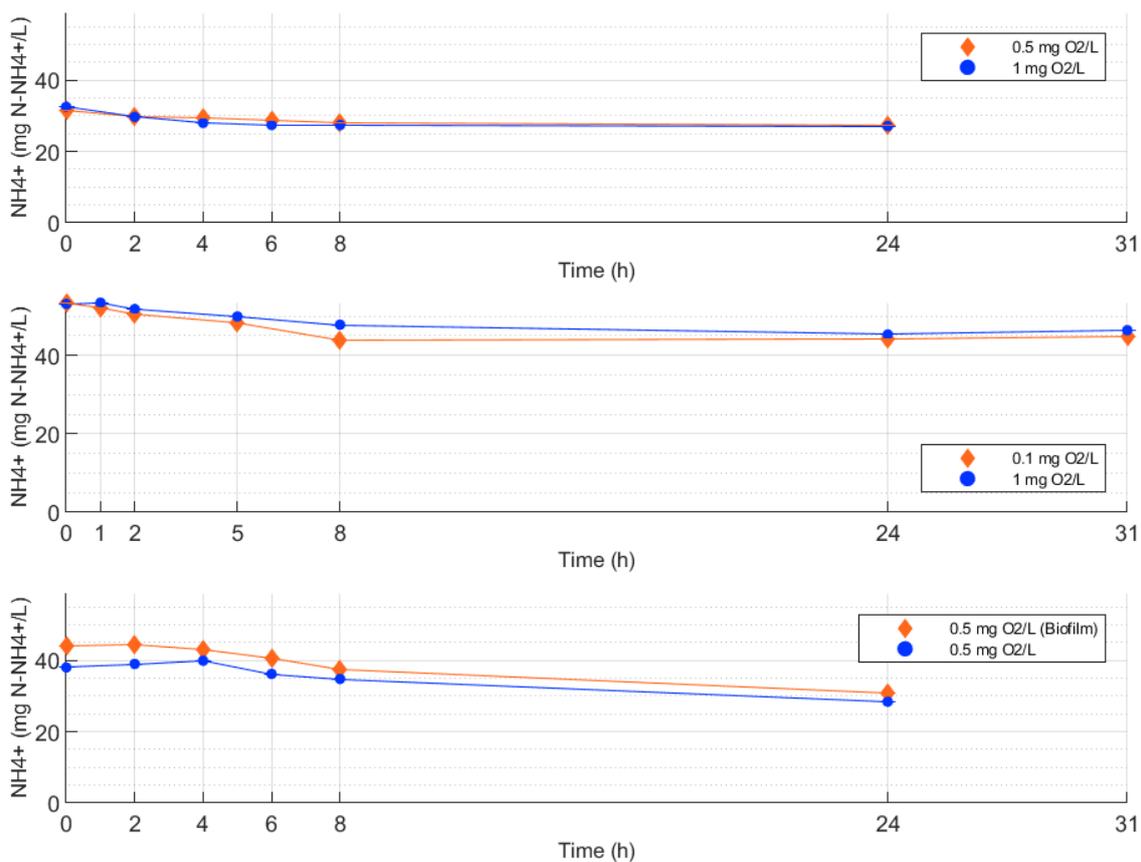


Figure 89. Evolution de la concentration en NH₄⁺ au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en NH₄⁺ minimale observée est de 27,1 mg N-NH₄⁺/L et la concentration maximale observée est de 53,5 mg N-NH₄⁺/L (Figure 89). Les évolutions des concentrations sont toutes négatives et varient entre -13,7 % et -30,5 %. La tendance générale est donc à la baisse. On n'observe pas d'influence notable de la concentration en oxygène dissous puisque les courbes restent similaires quelle que soit la concentration en oxygène appliquée aux pilotes. La présence de biofilm dans la troisième campagne ne semble pas jouer un rôle significatif.

6.4.14 Phosphore total

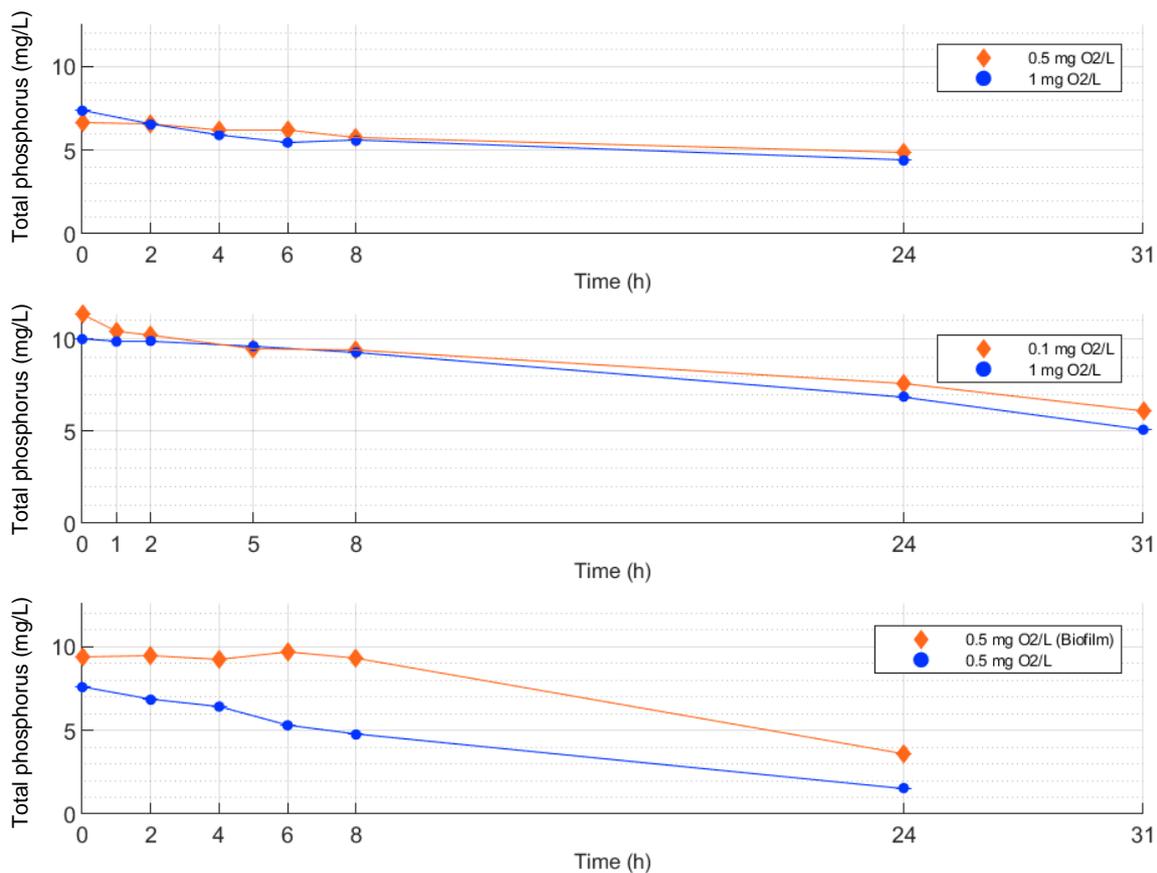


Figure 90. Evolution de la concentration en phosphore total au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur l'ensemble des trois campagnes, la concentration en phosphore total minimale observée est de 1,55 mg/L et la concentration maximale observée est de 11,4 mg/L (Figure 90). Les variations de concentration au cours du temps vont de -27,0 % à -79,1 % et sont toutes négatives. La tendance générale est à la baisse. Les allures générales des courbes sont voisines de celles observées pour NTK.

6.4.15 Phosphates

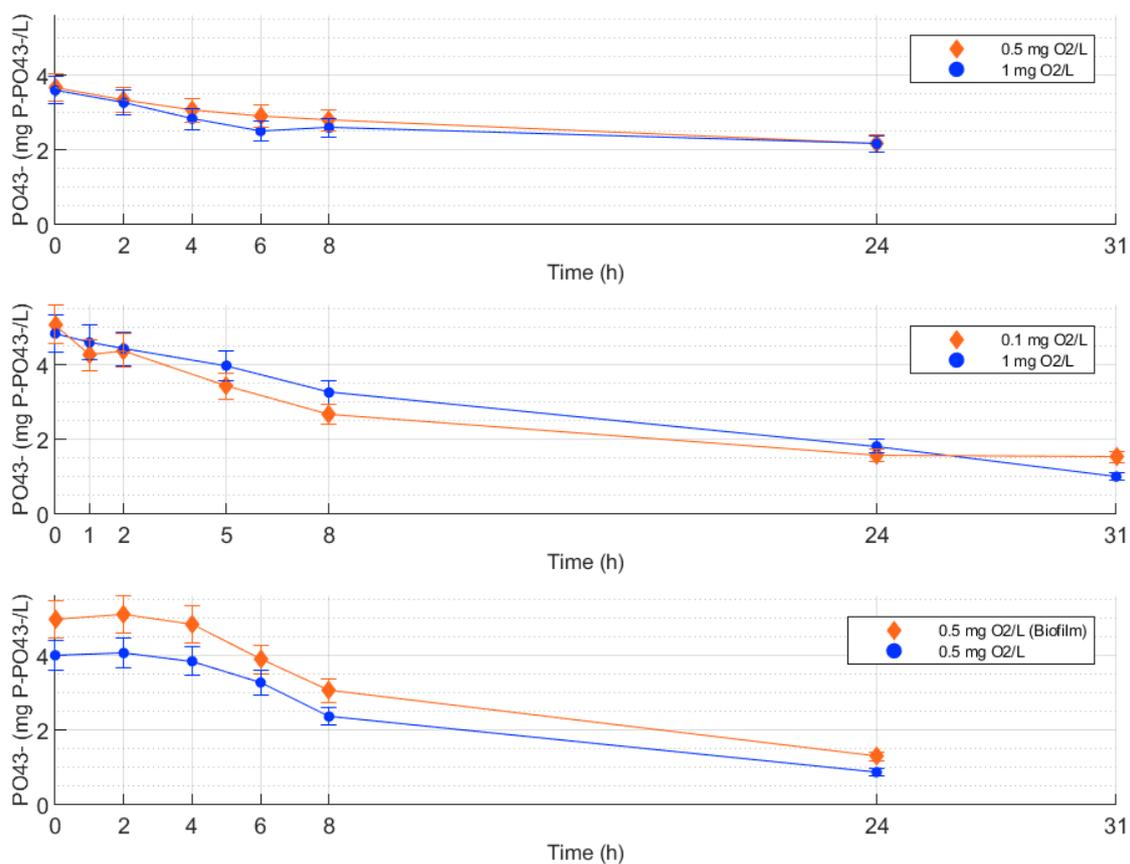


Figure 91. Evolution de la concentration en phosphates au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en phosphates minimale observée est de 0,88 mg/L et la concentration maximale observée est de 5,08 mg/L (Figure 91). Les variations de concentration au cours du temps vont de -39,7 % à -78,1 % et sont toutes négatives. La tendance générale est à la baisse significative. Ces résultats sont en accord avec les résultats observés précédemment pour le phosphore total, le NTK, et dans une moindre mesure le NH_4^+ . La concentration en oxygène dissous ne semble pas impacter significativement les évolutions. On retrouve des baisses de concentrations plus importantes en valeur absolue en présence de biofilm. En pourcentage, elles sont respectivement de -61,6 % et -79,6 % sans et avec biofilm.

6.4.16 Paracétamol

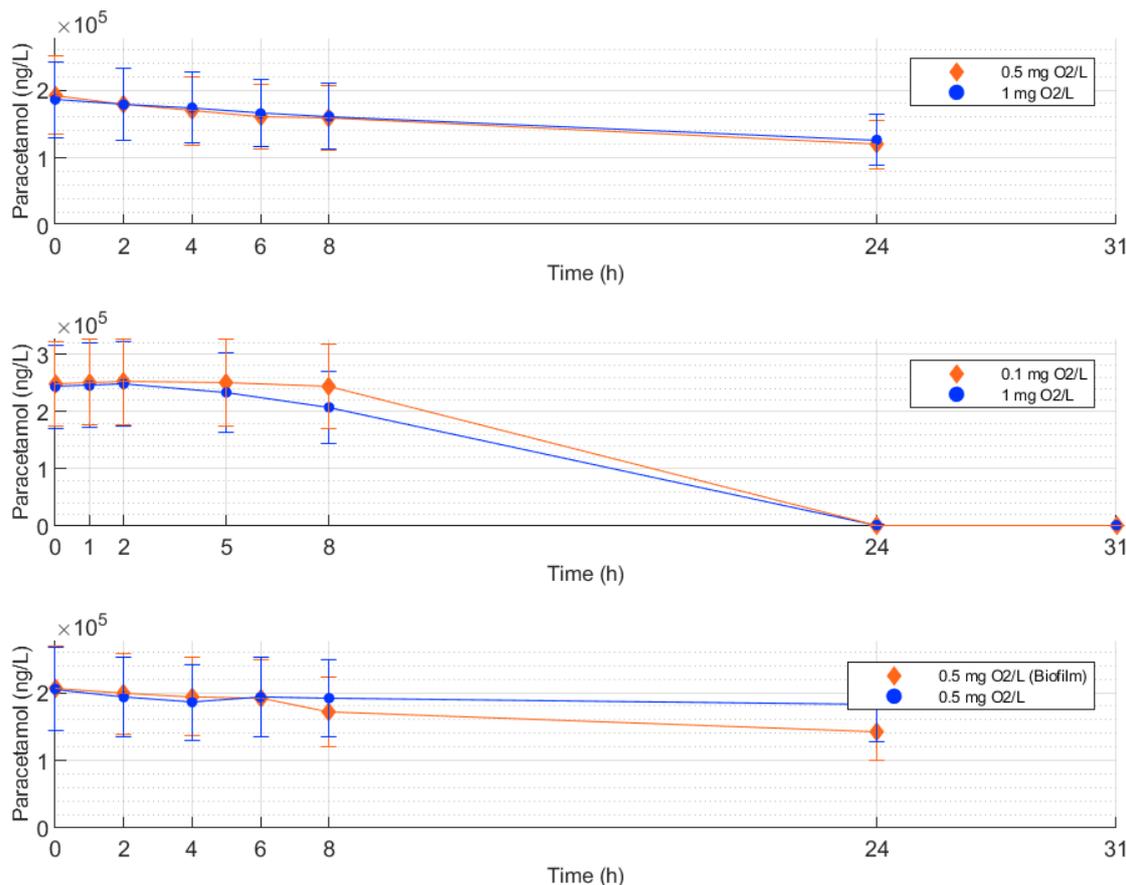


Figure 92. Evolution de la concentration en paracétamol au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en paracétamol minimale observée est de $0,15 \times 10^5$ ng/L et la concentration maximale observée est de $2,52 \times 10^5$ ng/L (Figure 92). Les variations de concentration sont comprises entre -10,9 % et -99,4 % et sont toutes négatives. Elles sont pour la plupart significatives car supérieures aux incertitudes de mesure, sauf pour le pilote sans biofilm de la troisième campagne (-10,9 %).

Les différences de concentration en oxygène dissous ne semblent pas impacter très significativement la dégradation du paracétamol. Les évolutions de concentration sont de -31,0 % et de -10,9 % respectivement avec et sans biofilm. La présence de biofilm semble donc favoriser la dégradation du paracétamol.

L'abattement moyen du paracétamol par la STEU de Bellecombe est de 100 % (Sipibel, 2016), que ce soit pour la filière urbaine ou la filière hospitalière. D'après Soulier *et al.* (2011), un abattement de 100 % du paracétamol après traitement secondaire par boues activées est obtenu de façon courante. Choubert *et al.* (2012), sur un large éventail de stations, rapportent des abattements du paracétamol de plus de 70 % après traitement secondaire. La Figure 92 montre des abattements plus faibles sur les deux pilotes, excepté pour la seconde campagne avec une baisse de 99 % de la concentration en paracétamol. Pour les première et troisième campagnes, les abattements sont de l'ordre de 30 %, quelle que soit la concentration en oxygène appliquée sur les pilotes. Ceci indique que les pilotes permettent une dégradation significative du paracétamol, dont on peut penser qu'elle commence dès le transfert des effluents dans le réseau, mais qu'ils sont évidemment moins performants qu'une STEU en raison d'une oxygénation moindre et d'une concentration en bactéries actives très réduite (typiquement 200-450 mg/L de MVS mesurées dans les eaux usées brutes – voir Figure 83 – à comparer aux 2 à 2,5 g/L de MVS dans les boues activées de la STEU de Bellecombe). Les temps de séjour dans les deux pilotes sont également plus faibles que ceux de la STEU de Bellecombe qui sont respectivement de 1,5 jours et 10 jours pour les filières urbaine et hospitalière (Sipibel, 2016).

6.4.17 Ciprofloxacine

Pour les campagnes 2 et 3, toutes les valeurs sont inférieures à la limite de détection. Seule la première campagne est illustrée Figure 93.

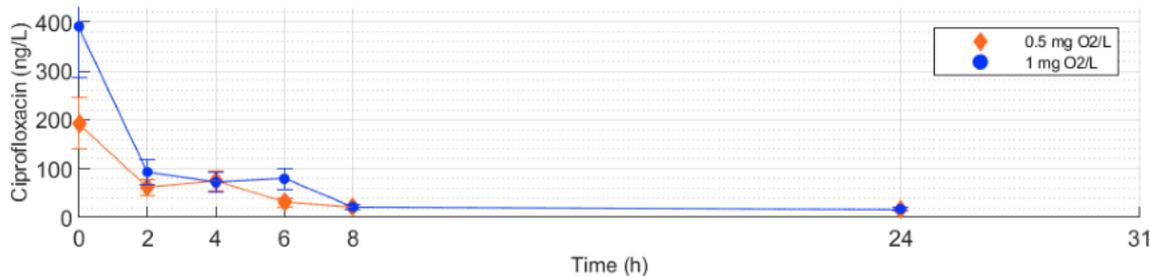


Figure 93. Evolution de la concentration en ciprofloxacine au cours du temps pour la première campagne de Bellecombe.

Pour la première campagne, nous observons une baisse rapide et très conséquente de la concentration en ciprofloxacine au cours du temps pour les pilotes à 0,5 mg/L et 1,0 mg/L d'oxygène dissous, respectivement de 88,9 % et 94,5 %. Nous n'avons pas de valeur pour le dernier prélèvement à $t = 24$ h car les valeurs sont inférieures à la limite de quantification. Le graphique est donc présenté avec un point fictif avec une valeur arbitraire fixée à $LQ/2 = 17,7$ ng/L (Figure 93).

L'abattement moyen en ciprofloxacine par la STEU de Bellecombe est de 60 à 78 % pour la filière urbaine, et de 95 % pour la filière hôpital (Sipibel, 2016). La première campagne sur nos pilotes indique un abattement moyen de 92 %, ce qui est du même ordre de grandeur que ceux de la filière hôpital.

D'après Roma *et al.* (2011), la ciprofloxacine s'adsorbe facilement et rapidement, notamment sur le charbon actif. L'abattement observé sur nos pilotes est donc dû à cette adsorption, et non pas à une biodégradation de la molécule de ciprofloxacine.

6.4.18 Aténolol

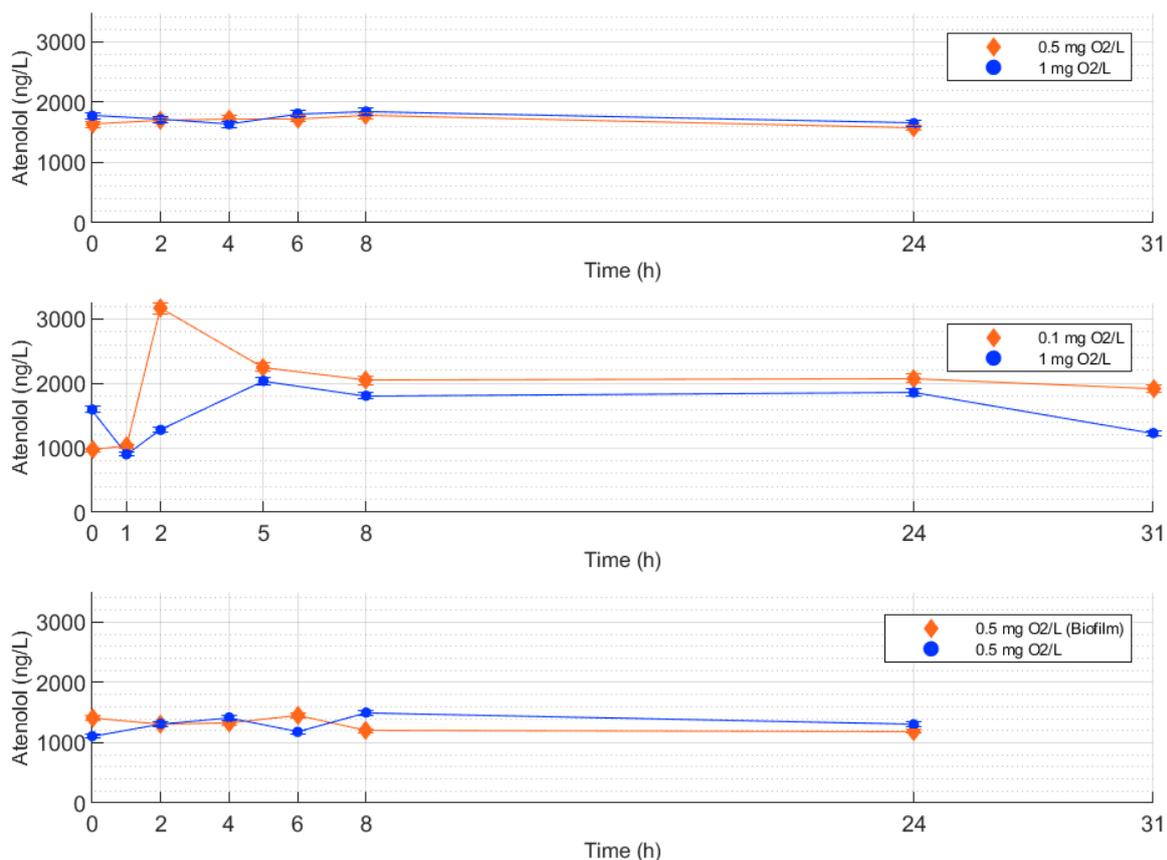


Figure 94. Evolution de la concentration en aténolol au cours du temps pour les trois campagnes de Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en aténolol minimale observée est de $0,09 \times 10^5$ ng/L et la concentration maximale de $0,32 \times 10^5$ ng/L (Figure 94). Les variations de concentrations sont soit positives, soit négatives, sans tendance générale claire, avec des évolutions globales variant entre -3,4 % et +114,9 %. Ces variations sont pour la plupart non significatives au vu des incertitudes de mesure. De manière globale, les conditions expérimentales n'affectent pas significativement les concentrations en aténolol qui restent stables.

L'abattement moyen en aténolol par la STEU de Bellecombe est de 91 % (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) indiquent un abattement en STEU de 61 % (avec un écart type de 26 %) après traitement secondaire par boues activées, et Choubert *et al.* (2012) rapportent des abattements compris entre 30 % et 70 % après traitement secondaire également. Les abattements observés durant les campagnes sur pilotes sont plus faibles, mais avec des conditions différentes et moins favorables à la dégradation qu'en STEU (voir paragraphe 6.4.16).

6.4.19 Sulfaméthoxazole et ses métabolites

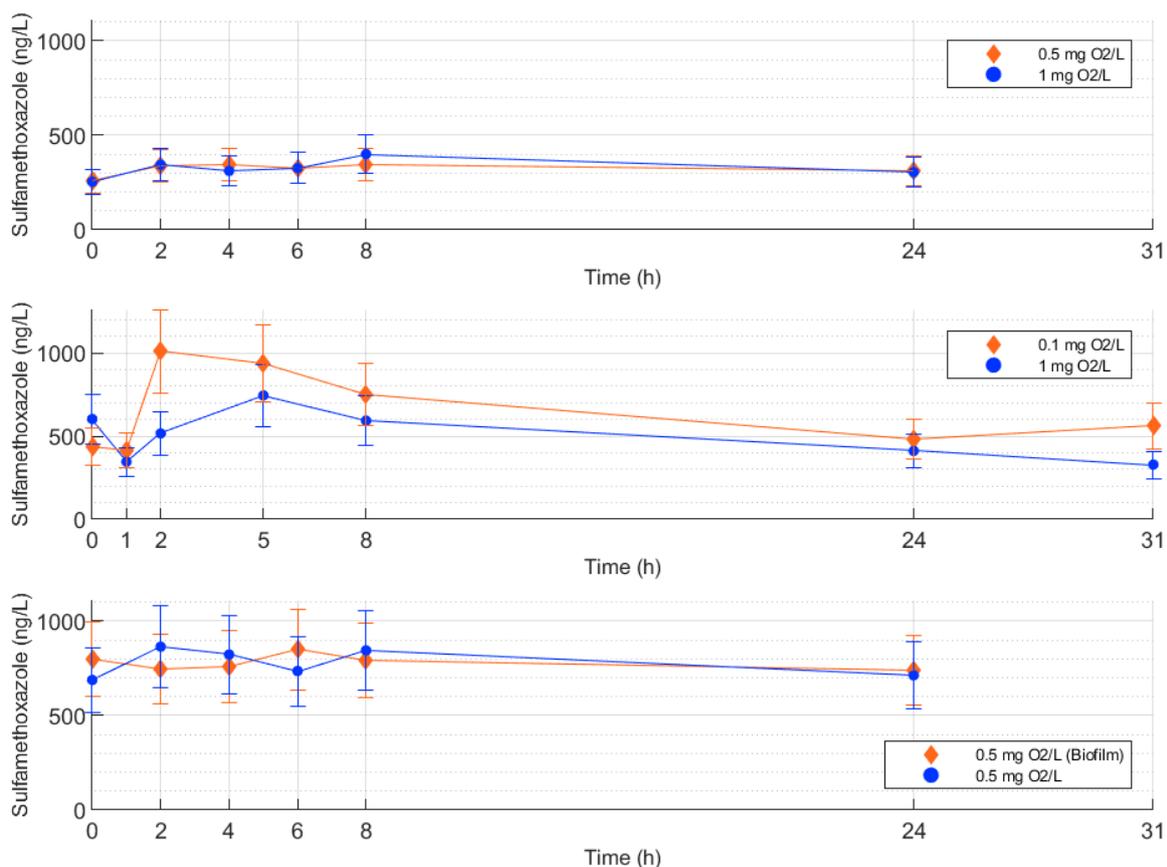


Figure 95. Evolution de la concentration en sulfaméthoxazole au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en sulfaméthoxazole (SMX) minimale observée est de 254 ng/L et la concentration maximale de 1 009 ng/L. On constate que les concentrations en sulfaméthoxazole augmentent et diminuent au cours du temps sans qu'il y ait de tendance générale. De plus, l'incertitude sur les valeurs est de 25 %, ce qui rend la plupart des évolutions non significatives. On note cependant que la deuxième campagne semble montrer une baisse plus marquée de la concentration après une première remontée qui reste difficile à interpréter à $t = 2$ h.

L'abattement moyen en sulfaméthoxazole par la STEU de Bellecombe est de 68 % (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) indiquent un abattement moyen de 52 % (avec 20 % d'écart-type) après traitement secondaires par boues activées, et Choubert *et al.* (2012) rapportent des abattements compris entre 30 et 70 % après traitement secondaire également sur différentes STEU. Concernant les campagnes sur pilotes à Bellecombe, les valeurs restent éloignées de celles rapportées dans la littérature pour les STEU.

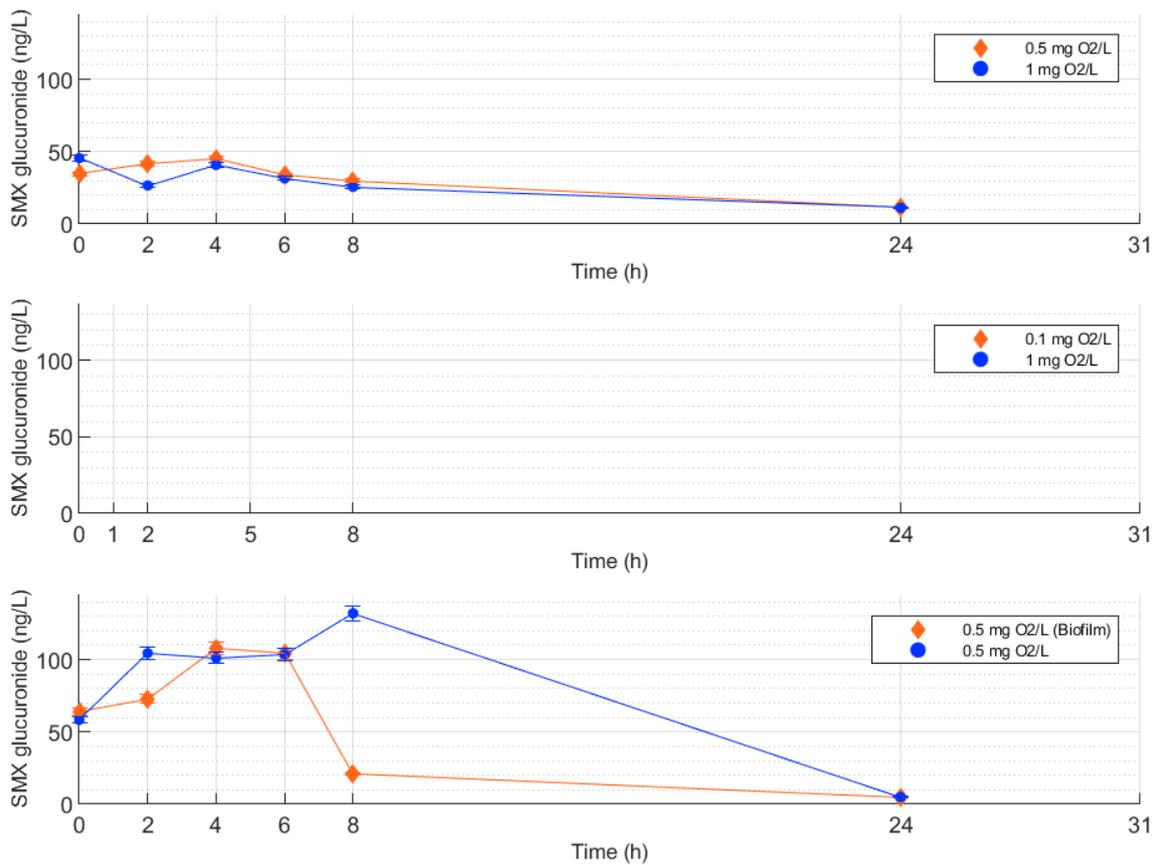


Figure 96. Evolution de la concentration en SMX glucuronide au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en métabolite SMX glucuronide minimale observée est de 11,2 ng/L et la concentration maximale de 132,0 ng/L (Figure 96). Les évolutions de la concentration en SMX glucuronide au cours du temps sont différentes pour les trois campagnes. Pour la première campagne, on observe une décroissance régulière qui est au total de -75,4 % pour le pilote à 1,0 mg O₂/L et de -67,1 % pour celui à 0,5 mg O₂/L. Ces décroissances sont significatives car largement supérieures aux incertitudes de mesure.

Pour la deuxième campagne, les concentrations sont toutes inférieures à la limite de détection.

Pour la troisième campagne, on observe une hausse des concentrations pendant les 6 premières heures pour les deux pilotes. Elle se poursuit encore à $t = 8$ h sans biofilm, alors qu'une baisse très marquée au même instant est observée sur le pilote avec biofilm. Par ailleurs, les dernières valeurs à $t = 24$ h avec et sans biofilm sont inférieures à la limite de quantification, ce qui laisse penser que le bilan global est une dégradation quasi complète, supérieure à celle observée lors de la première campagne. Lorsqu'il est présent, le SMX glucuronide semble donc pouvoir être dégradé significativement sur une durée longue. La concentration en oxygène dissous ne semble pas jouer un rôle prépondérant, mais les données ne sont peut-être pas suffisantes pour conclure.

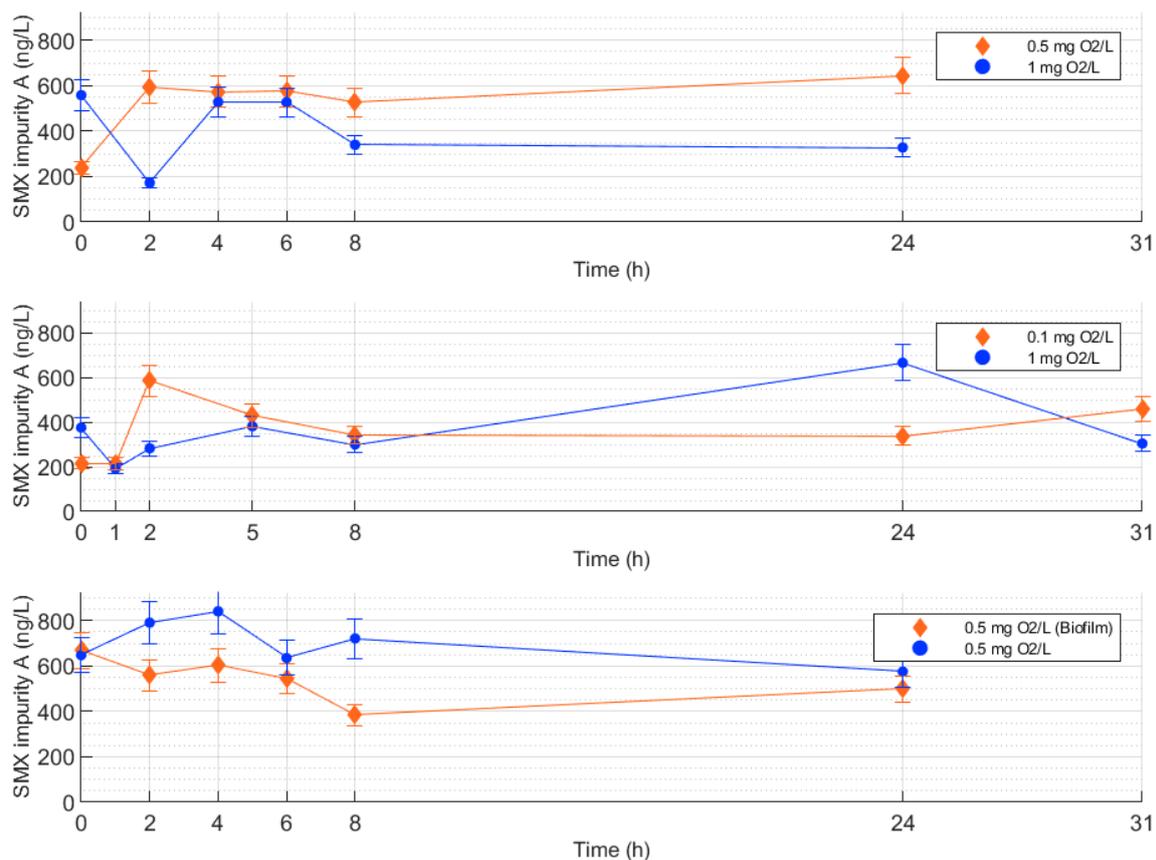


Figure 97. Evolution de la concentration en SMX impurité A au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en métabolite SMX impurité A minimale observée est de 172 ng/L et la concentration maximale de 841 ng/L (Figure 97). Les concentrations en SMX impurité A n'évoluent pas de manière uniforme. Pour la première campagne, on constate une forte augmentation de +172,4 % pour l'échantillon avec une concentration en oxygène dissous à 0,5 mg O₂/L, et une baisse de -41,3 % pour celui à 1,0 mg O₂/L. Pour la deuxième campagne, on constate une forte augmentation de +77,2 % pour l'échantillon avec une concentration en oxygène dissous à 1,0 mg O₂/L, et augmentation de +57,5 % pour celui à 0,1 mg O₂/L. Et pour la troisième campagne, les deux échantillons présentent des baisses de concentration, de -25,5 % avec biofilm, et de -11,2 % sans biofilm, qui est cependant peu significatif compte tenu de l'incertitude de mesure qui est de 12 %. Nous pouvons difficilement dégager une tendance générale d'évolution du SMX impurité A pour les trois campagnes.

Le SMX glucuronide est une molécule plus stable que le SMX, qui est lui-même plus stable que le SMX impurité A. Cependant, il nous est difficile de retrouver ce comportement dans les données des Figure 95 à Figure 97.

6.4.20 Propranolol

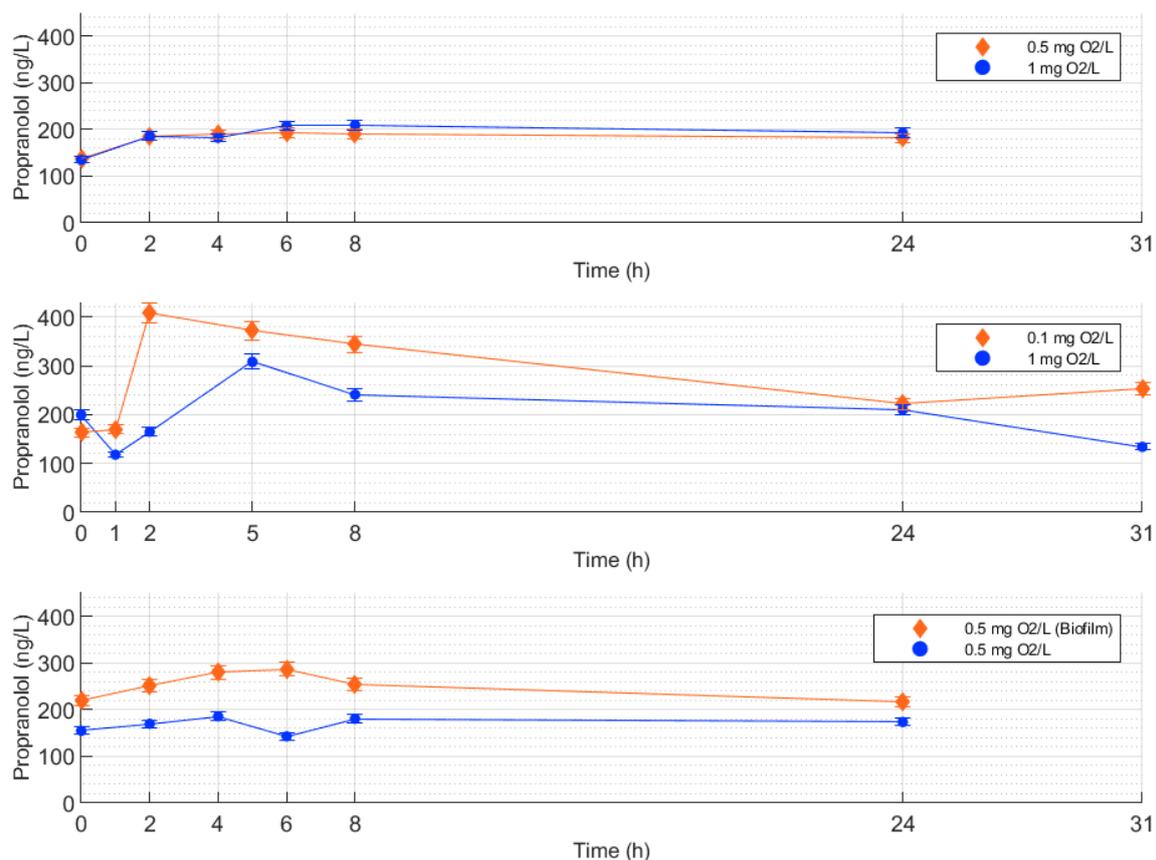


Figure 98. Evolution de la concentration en propranolol au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en propranolol minimale observée est de 118 ng/L et la concentration maximale de 409 ng/L (Figure 98). Les évolutions des concentrations sont soit positives soit négatives, sans tendance générale, avec des variations allant de -1,4 % à +43 %. Les concentrations en propranolol semblent donc globalement rester stables, aux incertitudes près, durant les expérimentations.

L'abattement moyen en propranolol de la STEU de Bellecombe est de 60-63 % pour la filière urbaine et de 75 % pour la filière hôpital (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) indiquent des abattements de l'ordre de 19 % après traitement secondaire par boues activées, tandis que Choubert *et al.* (2012) rapportent des abattements modérés inférieurs à 30 %. Les campagnes sur pilotes montrent des abattements faibles également, voire des augmentations de la concentration. Nous observons une augmentation significative de la concentration pour le pilote à 0,1 mg par litre d'oxygène dissous au cours de la deuxième campagne (+186 %) ainsi que pour le pilote sans biofilm lors de la troisième campagne (+54,9 %). Nous observons également un abattement de 47,2 % pour le pilote à 1,0 mg/L d'oxygène dissous lors de la seconde campagne. Cependant, pour la même concentration en oxygène au cours de la première campagne, on observe un abattement négatif de -43,0 %, c'est-à-dire une augmentation de la concentration en propranolol. Il n'est donc pas possible de tirer une conclusion bien établie sur l'évolution des concentrations en propranolol.

6.4.21 Carbamazépine

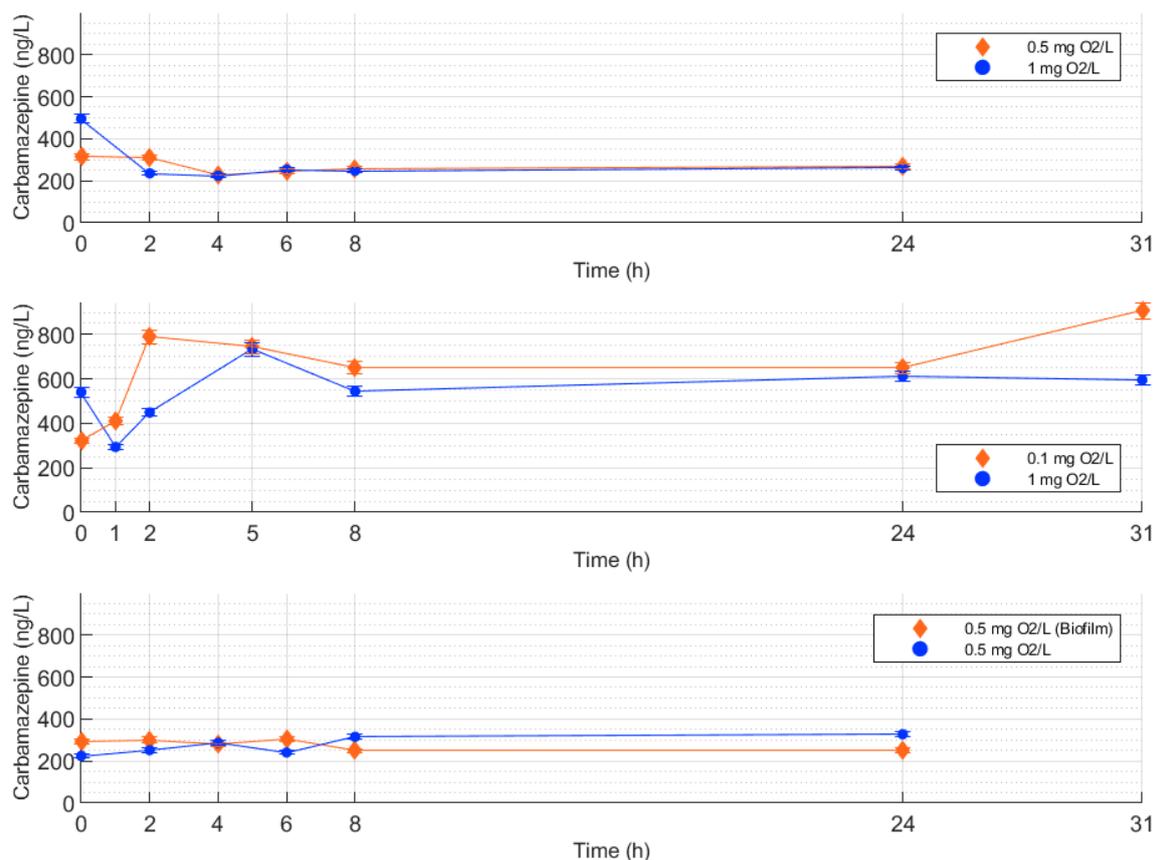


Figure 99. Evolution de la concentration en carbamazépine au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en carbamazépine minimale observée est de 224 ng/L et la concentration maximale de 790 ng/L (Figure 99). Les variations sont soit positives soit négatives, sans tendance générale mis à part une augmentation de 101,9 % pour la deuxième campagne pour le pilote à 0,1 mg O₂/L. Les concentrations en carbamazépine semblent donc rester globalement stables, aux incertitudes près, durant les expérimentations, ce qui est conforme aux observations indiquant que la carbamazépine n'est que très peu biodégradable dans les conditions usuelles en réseau et en STEU.

L'abattement moyen de la carbamazépine par la STEU de Bellecombe est de 4-5 % pour la filière urbaine et 2 % pour la filière hôpital (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) indiquent même des abattements négatifs, c'est-à-dire une augmentation de la concentration, après traitement secondaire par boues activées. Choubert *et al.* (2012) rapportent quant à eux des abattements faibles inférieurs à 30 % après traitement secondaire sur diverses STEU. La Figure 99 montre également des abattements faibles voire négatifs. Ces résultats semblent cohérents avec la littérature et montrent que la carbamazépine n'est pas biodégradée dans les conditions expérimentales des pilotes.

6.4.22 Kétoprofène

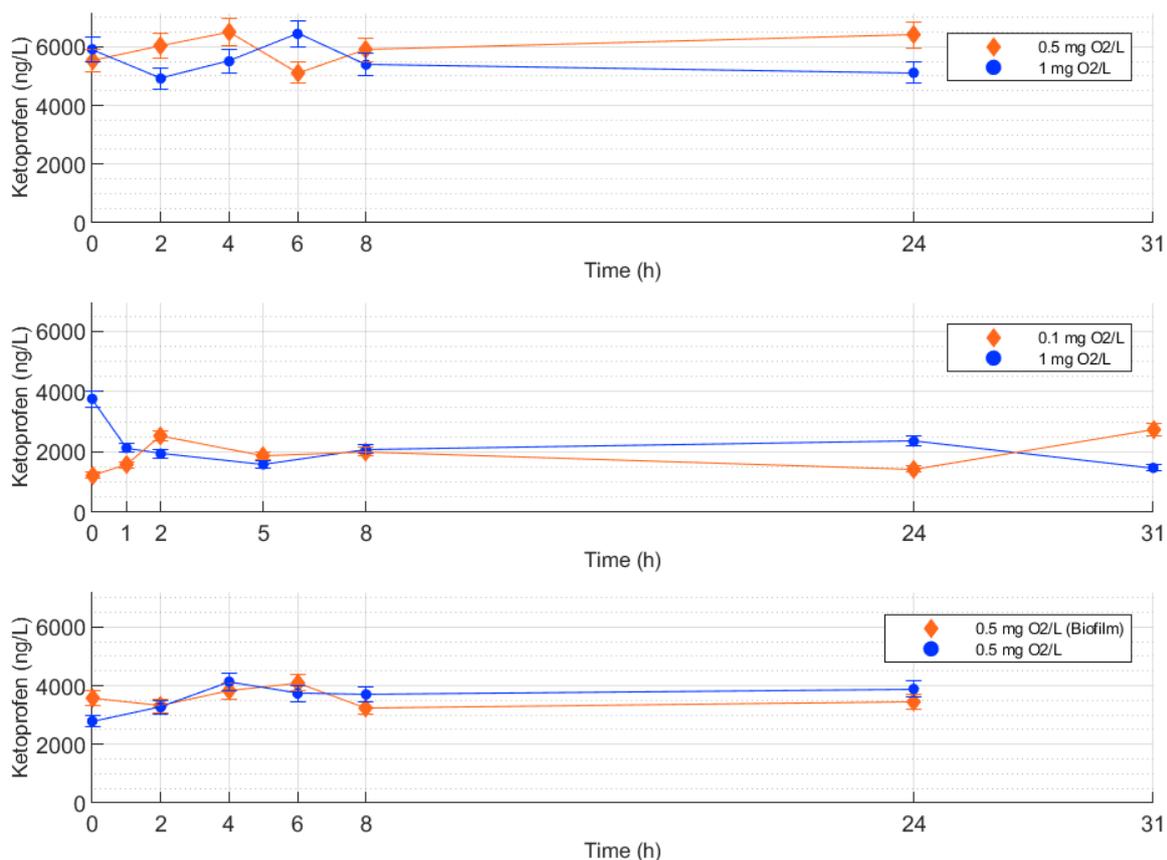


Figure 100. Evolution de la concentration en kétoprofène au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en kétoprofène minimale observée est de 1 235 ng/L et la concentration maximale de 6 510 ng/L (Figure 100). Les variations de concentrations au cours du temps sont soit positives, soit négatives sans tendance générale. Elles varient de -2,9 % à +39,2 %. Les concentrations en kétoprofène semblent donc globalement rester stables, aux incertitudes près, durant les expérimentations.

L'abattement moyen du kétoprofène par la STEU de Bellecombe est 80-90 % pour la filière urbaine et 100 % pour la filière hôpital (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) quant à eux indiquent des abattements de 85 %, avec 22 % d'écart-type, après traitement secondaire par boues activées. La Figure 100 montre des résultats très contrastés. D'une part, une augmentation importante de la concentration pour le pilote à 0,1 mg O₂/L lors de la deuxième campagne (+122,3 %), ainsi que pour le pilote sans biofilm lors de la troisième campagne (+39,2 %). D'autre part, un abattement de 60,8 % pour le pilote à 1,0 mg O₂/L lors de la seconde campagne. Il est donc difficile de conclure quant à une dégradation significative du kétoprofène dans les conditions expérimentales des pilotes.

6.4.23 Diclofénac et ses métabolites

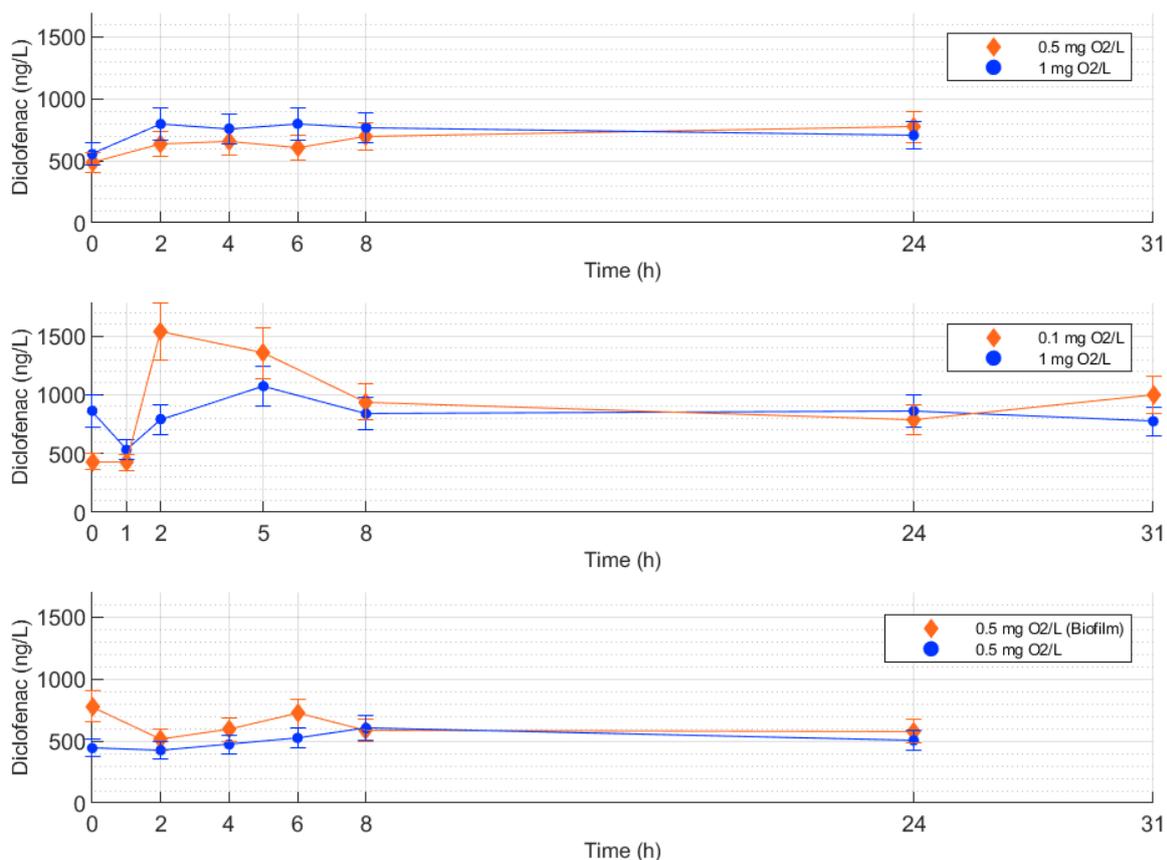


Figure 101. Evolution de la concentration en diclofénac au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en diclofénac minimale observée est de 426 ng/L et la concentration maximale de 1 540 ng/L (Figure 101). Les variations de concentration sont soit positives, soit négatives, il n’y a pas de tendance générale. De plus, on n’observe pas d’impact notable de la concentration en oxygène dissous appliquée aux pilotes sur l’évolution de la concentration en diclofénac.

La première campagne présente une augmentation de la concentration en diclofénac pour les deux pilotes, respectivement de 59,9 % pour 0,5 mg O₂/L et 27,3 % pour 1,0 mg O₂/L d’oxygène dissous. Pour la deuxième campagne, nous observons une hausse de 83,1 % de la concentration en diclofénac pour une concentration de 0,1 mg O₂/L et des variations surprenantes au bout de 2 h que nous n’avons pas pu interpréter. Pour le pilote avec une concentration de 1,0 mg O₂/L, la variation de concentration est inférieure à l’incertitude de mesure. Concernant la troisième campagne, l’échantillon avec biofilm présente une diminution globale de 25,5 %, alors que celui sans biofilm présente une augmentation de 14 %. Les concentrations en diclofénac semblent donc globalement rester stables, aux incertitudes près, durant les expérimentations.

L’abattement moyen en diclofénac par la STEU de Bellecombe est de 55 % (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) indiquent un abattement de 9 % (avec 30 % d’écart-type) après traitement secondaires par boues activées. Choubert *et al.* (2012) rapportent des abattements inférieurs à 30% après traitement secondaire.

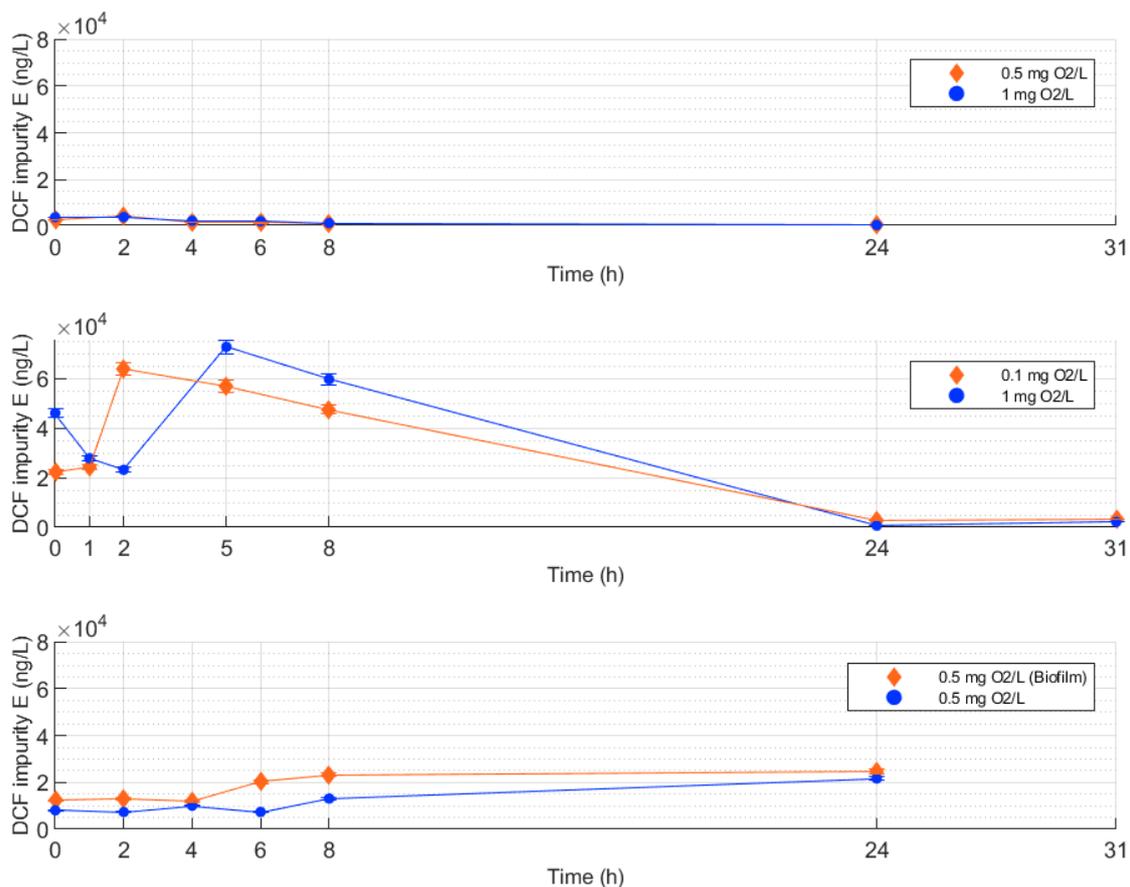


Figure 102. Evolution de la concentration en DCF-impE au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en DCF-impureté E minimale observée est de 667 ng/L et la concentration maximale de $72,8 \times 10^5$ ng/L (Figure 102). Pour les deux premières campagnes, les variations de concentration vont de -76,0 % à -98,6 %. A l'inverse, pour la troisième campagne, les concentrations présentent des augmentations respectives de + 101,6 % dans le pilote avec biofilm et de +168,3 % pour le pilote sans biofilm. Ces variations sont toutes significatives car supérieures aux incertitudes de mesures, mais ne peuvent pas être interprétées facilement. On n'observe donc pas de tendance générale univoque pour le DCF impureté E. Il est important de rappeler que le DCF impureté E est fréquemment présent dans les eaux usées sans être un métabolite du diclofénac, sa présence pouvant être liée à d'autres sources.

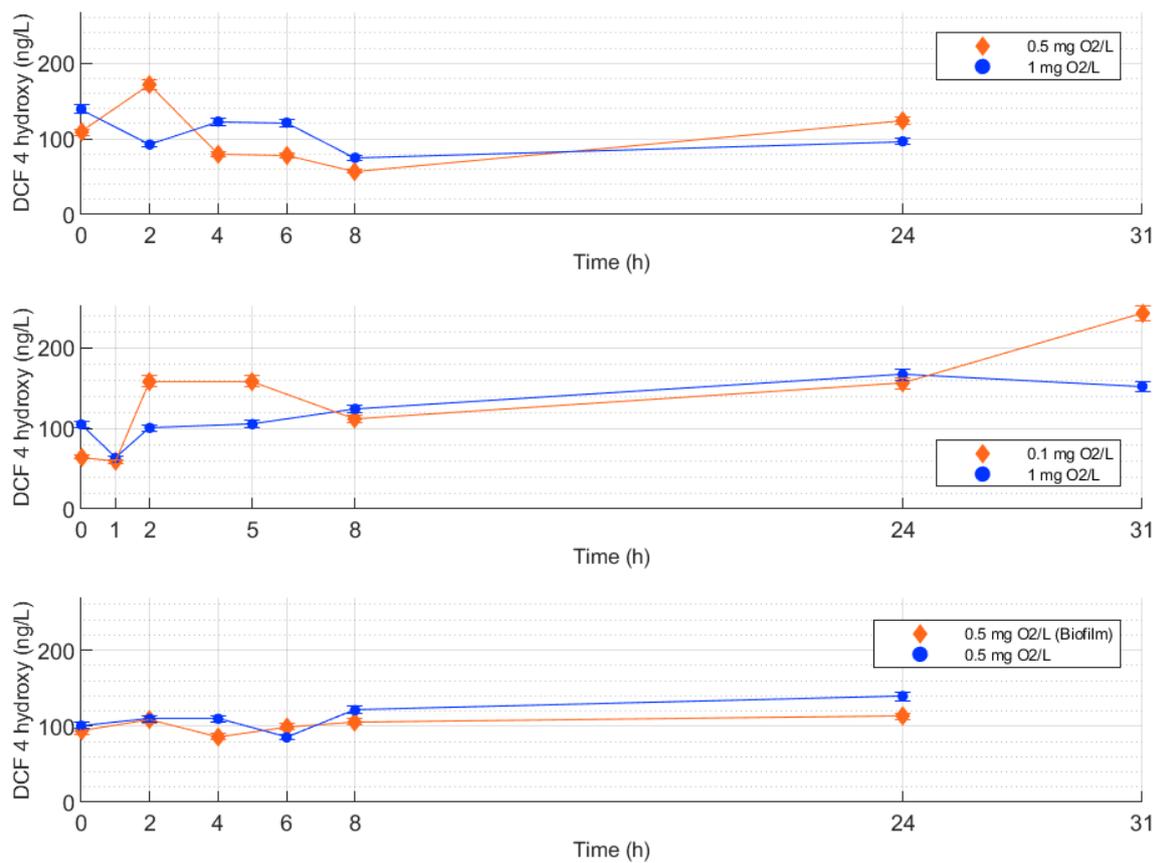


Figure 103. Evolution de la concentration en DCF-4HO au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en métabolite DCF-4HO minimale observée est de 57 ng/L et la concentration maximale de 167 ng/L (Figure 103). Les variations de concentrations au cours du temps vont de +58,8 % à +142,0 % et sont toutes significatives. Il semble donc que les conditions expérimentales des pilotes conduisent à une augmentation de la concentration en DCF-4HO. On n'observe pas d'impact notable de la concentration en oxygène dissous des pilotes sur l'évolution de la concentration en DCF-4HO.

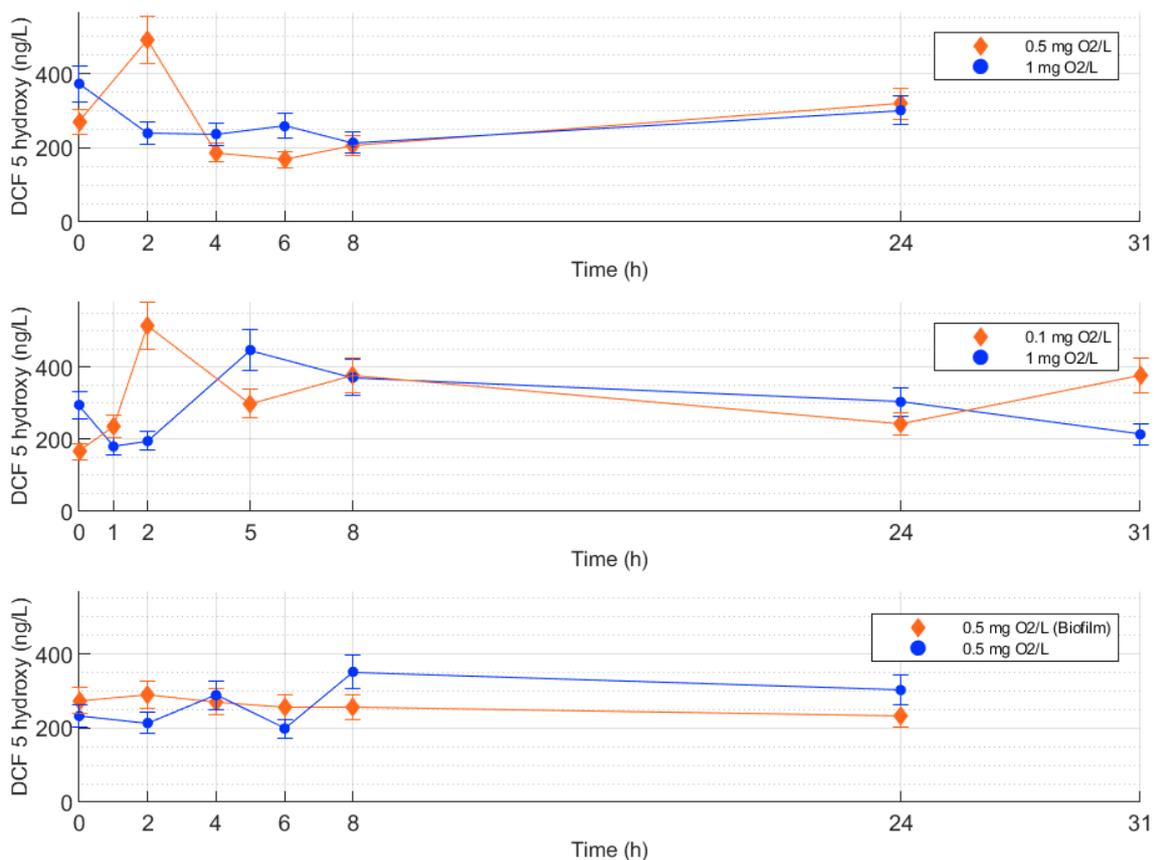


Figure 104. Evolution de la concentration en DCF-5HO au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en métabolite DCF-5HO minimale observée est de 166 ng/L et la concentration maximale de 514 ng/L (Figure 104). Les évolutions des concentrations sont soit positives soit négatives avec des variations entre - 15,1 % et +45,5 %, sans tendance générale. On n’observe pas d’impact notable de la concentration en oxygène dissous sur l’évolution de la concentration en DCF-5HO.

Les allures de courbes sont assez similaires globalement à celles du DCF-4HO, avec des concentrations de l’ordre du double. Le DCF-4HO et le DCF-5HO sont des molécules qui se dégradent plutôt bien, mais il semble que les conditions expérimentales des pilotes ne le permettent pas de manière significative.

6.4.24 Acide salicylique

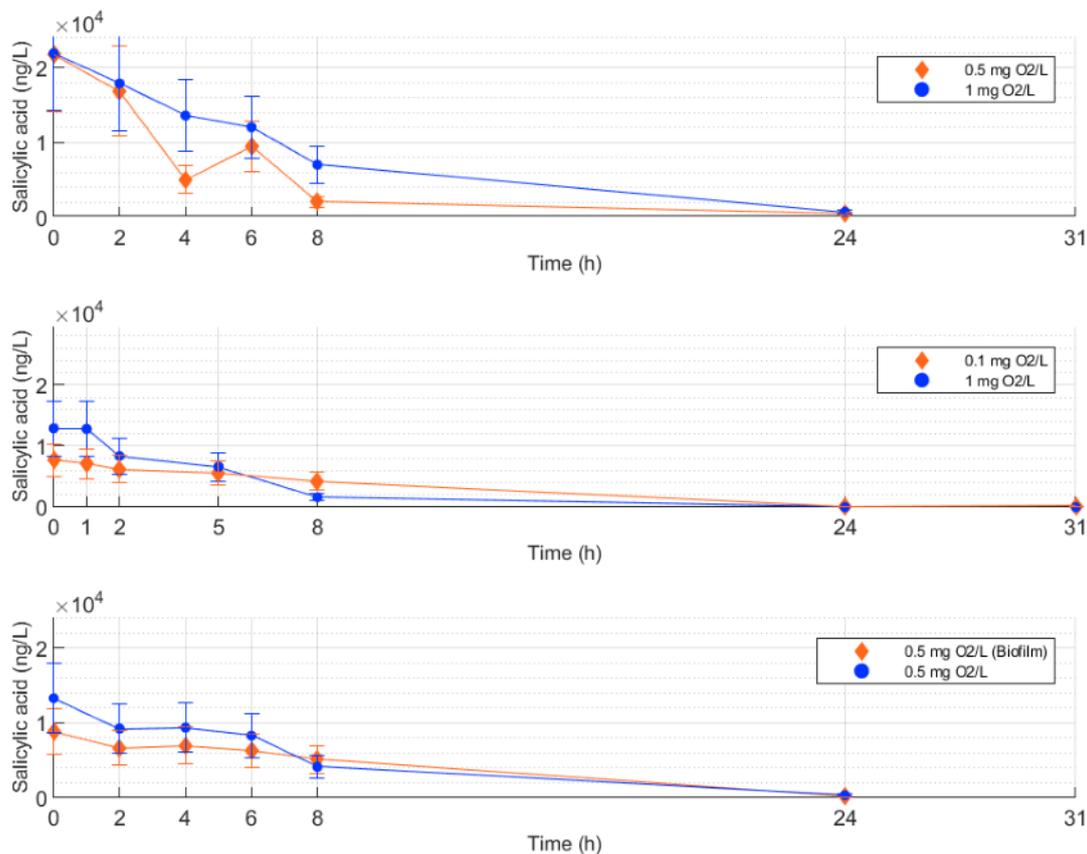


Figure 105. Evolution de la concentration en acide salicylique au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en acide salicylique minimale observée est de 13 ng/L et la concentration maximale de $2,2 \times 10^5$ ng/L (Figure 105). Les variations de concentration au cours du temps vont de -96,4 % à -99,9 % et sont toutes négatives. La tendance générale est clairement à la baisse. Ces variations sont toutes significatives car supérieures aux incertitudes de mesure. On n'observe pas d'impact très significatif de la concentration en oxygène dissous sur la dégradation de l'acide salicylique.

Peu de données existe dans la littérature sur l'acide salicylique ; nous comparerons donc nos résultats avec ceux de l'aspirine dont l'acide salicylique est un dérivé. L'abattement moyen de l'acide salicylique par la STEU de Bellecombe est de 95 % (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) indiquent des abattements de 99 % de l'aspirine (avec 1 % d'écart-type) après traitement secondaire par boues activées. Choubert *et al.* (2012) rapportent des abattements de plus de 70 % après traitement secondaire sur diverses STEU. La Figure 105 montre des abattements compris entre 96,4 % et 100 %, ce qui est en accord avec les valeurs de la littérature ci-dessus, bien que les conditions expérimentales des pilotes soient moins favorables que celles d'un traitement secondaire en STEU. Nous pouvons donc en conclure que l'acide salicylique se dégrade très facilement, dès la phase de transfert des effluents en réseau d'assainissement.

6.4.25 Ibuprofène

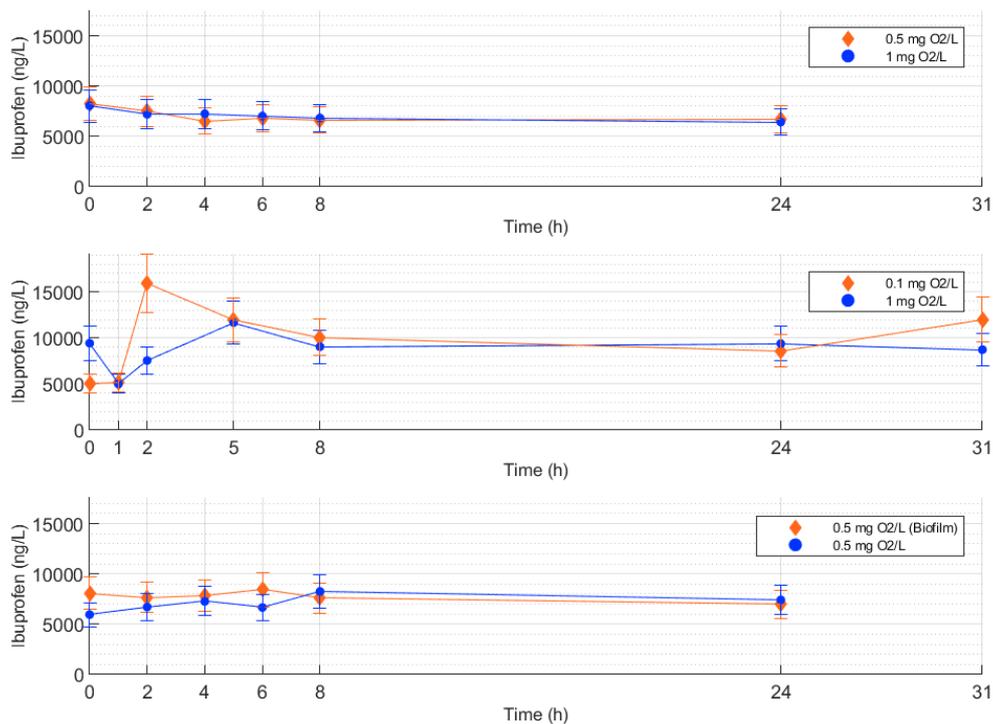


Figure 106. Evolution de la concentration en ibuprofène au cours du temps pour les trois campagnes à Bellecombe.

Sur les trois campagnes, la concentration en ibuprofène minimale observée est de 5 005 ng/L et la concentration maximale de 15 950 ng/L (Figure 106). Les variations de concentration au cours du temps vont de -0,5 % à +68,7 %, sans tendance générale. On n'observe pas d'impact significatif de la concentration en oxygène dissous. Les concentrations en ibuprofène semblent donc globalement rester stables, aux incertitudes près, durant les expérimentations.

L'abattement moyen de l'ibuprofène par la STEU de Bellecombe est de 99 % (Sipibel, 2016). Soulier *et al.* (2011) indiquent des abattements de 98 % (avec 2 % d'écart-type) après traitement secondaire par boues activées. Choubert *et al.* (2012) rapportent des abattements de plus de 70 % après traitement secondaire sur diverses STEU. La Figure 106 montre des résultats sensiblement différents. On observe une augmentation de la concentration pour le pilote avec 0,1 mg O₂/L lors de la deuxième campagne (+135,5 %) ainsi que pour le pilote sans biofilm lors de la troisième campagne (+24,5 %). Pour les autres campagnes, les abattements sont compris entre 7 % et 20,1 %. Les conditions expérimentales dans les pilotes ne permettent donc pas d'observer des abattements du même ordre de grandeur que ceux observés en STEU.

6.4.26 Conclusions

Les paragraphes précédents ont montré que, parmi les molécules médicamenteuses suivies sur les essais pilotes, seuls le paracétamol et l'acide salicylique subissent un abattement significatif dans les conditions expérimentales mises en œuvre pour simuler, de manière approximative, les conditions qui règnent en écoulement gravitaire aérobie en réseau d'assainissement. Ces deux molécules font donc l'objet d'une analyse complémentaire dans les sections 6.5 (calage de modèle de cinétique de transformation) et 6.6 (étude de corrélation).

Les autres molécules étudiées ne montrent pas d'abattement (à l'exception de la ciprofloxacine dont la concentration en phase dissoute diminue par adsorption sur les MES) ou des résultats fluctuants difficiles d'interprétation.

6.5 Modélisation des cinétiques de transformation

Nous avons cherché à établir des modèles de cinétique de transformation pour les deux molécules montrant une dégradation significative dans les conditions expérimentales des essais pilotes : le paracétamol et l'acide salicylique.

Deux modèles de cinétique ont été testés pour chaque molécule : une cinétique d'ordre 0 et une cinétique d'ordre 1. Pour rappel, une cinétique d'ordre 0 est un modèle de dégradation linéaire de la forme :

$$C(t) = C_0 + k_0 t$$

(décroissance linéaire de la concentration en fonction du temps à partir de la concentration initiale C_0) et une cinétique d'ordre 1 est un modèle de la forme :

$$C(t) = C_0 e^{k_1 t}$$

(décroissance exponentielle de la concentration en fonction du temps à partir de la concentration initiale C_0). Dans les deux cas, les valeurs des constantes k_i sont négatives.

Les régressions numériques ont été effectuées avec l'application *Curve Fitting* de Matlab®, pour chaque campagne et chaque pilote, soit 6 régressions en tout pour chaque modèle. Les valeurs des paramètres C_0 et k_i sont données avec les bornes inférieures et supérieures de leurs intervalles de confiance à 95 % (notées respectivement $C_{0\ inf}$ et $k_{i\ inf}$ d'une part, $C_{0\ sup}$ et $k_{i\ sup}$ d'autre part). Sont également fournies les valeurs de *SSE* (somme des carrés des erreurs de régression : plus la valeur de *SSE* est faible, meilleure est la régression), de r^2 et de *adjusted r²* (plus la valeur est proche de 1, meilleure est la régression) et de *RMSE* (racine du carré de l'erreur moyenne, c'est-à-dire la racine de (*SSE*/ ν), ν étant le nombre de degrés de liberté égal au nombre de points utilisés pour la régression moins le nombre de paramètres estimés : plus *RMSE* est faible, meilleure est la régression).

6.5.1 Paracétamol

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 14 et le Tableau 15, et sont illustrés Figure 107. La cinétique linéaire d'ordre 0 est celle qui est la plus proche des résultats expérimentaux présentés Figure 92. Elle est la plus appropriée pour l'ensemble des expérimentations et donne de meilleurs résultats que la cinétique d'ordre 1 pour la deuxième campagne C2. Cinq régressions sur six sont satisfaisantes avec la cinétique d'ordre 0 : quatre valeurs de *adjusted r²* sont supérieures à 0,92 et la cinquième est égale à 0,87. En revanche, la sixième pour la campagne C3 sans biofilm fait exception, avec une valeur de *adjusted r²* faible de 0,38 qui indique un mauvais ajustement de la fonction. Les valeurs de k_1 pour les cinq régressions satisfaisantes varient significativement d'une campagne à l'autre, ce qui correspond à une variation des conditions expérimentales (concentrations en paracétamol, température, etc.). La cinétique de dégradation du paracétamol dans les conditions expérimentales des pilotes apparaît comme étant d'ordre 0.

Tableau 14. Coefficients et paramètres du modèle de cinétique d'ordre 0 du paracétamol pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

	C1 0,5 mg O ₂ /L	C1 1,0 mg O ₂ /L	C2 1,0 mg O ₂ /L	C2 0,1 mg O ₂ /L	C3 avec biofilm	C3 sans biofilm
C_0	1,837E+05	1,829E+05	2,671E+05	2,794E+05	2,037E+05	1,969E+05
$C_{0\ inf}$	1,75E+05	1,79E+05	2,36E+05	2,28E+05	1,94E+05	1,88E+05
$C_{0\ sup}$	1,93E+05	1,87E+05	2,98E+05	3,31E+05	2,14E+05	2,06E+05
k_1	-2 794	-2 413	-10 560	-10 710	-2 654	-640
$k_{1\ inf}$	-3 653	-2 793	-13 500	-15 570	-3 580	-1 521
$k_{1\ sup}$	-1 935	-2 034	-7 610	-5 853	-1 729	241
<i>SSE</i>	1,43E+08	2,79E+07	1,82E+09	4,94E+09	1,66E+08	1,50E+08
r^2	0,9532	0,9873	0,9612	0,9036	0,9407	0,5043
<i>adjusted r²</i>	0,9415	0,9842	0,9514	0,8795	0,9259	0,3804
<i>RMSE</i>	5 979	2 641	21 310	35 130	6 438	6 131

Tableau 15. Coefficients et paramètres du modèle de cinétique d'ordre 1 du paracétamol pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

	C1 0,5 mg O ₂ /L	C1 1,0 mg O ₂ /L	C2 1,0 mg O ₂ /L	C2 0,1 mg O ₂ /L	C3 avec biofilm	C3 sans biofilm
C_0	186 100	184 500	273 900	282 600	205 500	197 100
$C_{0\ inf}$	178 300	181 900	196 400	185 700	195 800	187 500
$C_{0\ sup}$	193 900	187 100	351 500	379 500	215 100	206 700
k_2	-0,0194	-0,0161	-0,0623	-0,0560	-0,0159	-0,0034
$k_{2\ inf}$	-0,0245	-0,0177	-0,1267	-0,1286	-0,0213	-0,0082
$k_{2\ sup}$	-0,0143	-0,0144	0,0021	0,0165	-0,0104	0,0013
SSE	8,52E+07	1,00E+07	7,45E+09	1,21E+10	1,35E+08	1,49E+08
r^2	0,9721	0,9954	0,84070	0,7636	0,9518	0,5094
$adjusted\ r^2$	0,9652	0,9943	0,8008	0,7044	0,9398	0,3868
$RMSE$	4 615	1 585	43 160	55 010	5 803	6 100

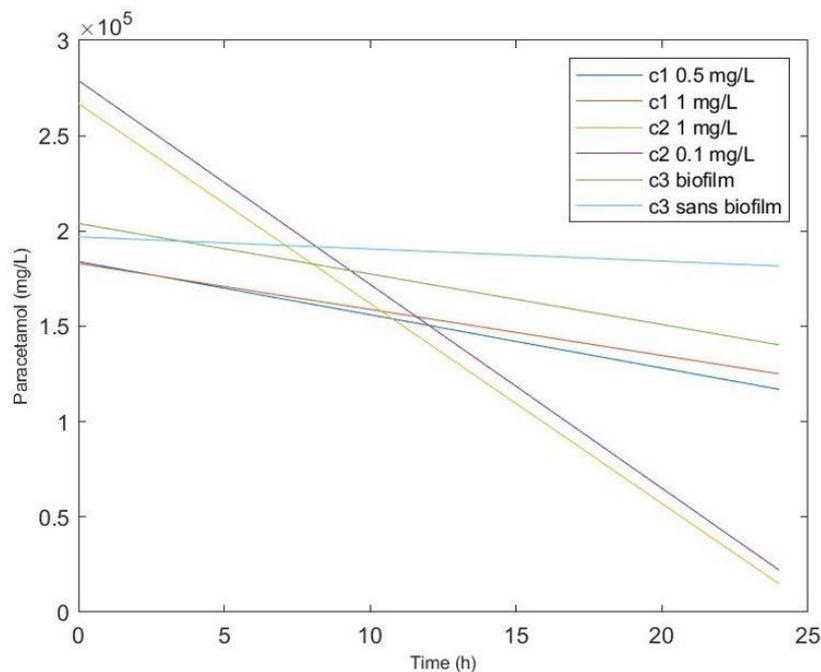


Figure 107. Modélisation des cinétiques d'ordre 0 de dégradation du paracétamol pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

La Figure 107 montre un regroupement des courbes par campagne, et une faible variabilité avec les teneurs en oxygène maintenues dans les pilotes. Sans doute y a-t-il donc d'autres paramètres qui ont influé de manière plus importante que l'oxygène dissous sur la dégradation du paracétamol.

6.5.2 Acide salicylique

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 16 et le Tableau 17, et sont illustrés Figure 108 et Figure 109. Pour l'acide salicylique, le modèle de cinétique exponentielle d'ordre 1 est le plus proche des résultats expérimentaux présentés Figure 105 et meilleur que le modèle d'ordre 0 (valeurs de $adjusted\ r^2$ supérieures). Cependant, les valeurs de k_2 sont assez dispersées et ne semblent pas liées à la teneur en oxygène dissous maintenue dans les pilotes. La cinétique de dégradation de l'acide salicylique dans les conditions expérimentales des pilotes apparaît comme étant d'ordre 1.

Tableau 16. Coefficients et paramètres du modèle de cinétique d'ordre 0 de l'acide salicylique pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

	C1 0,5 mg O ₂ /L	C1 1,0 mg O ₂ /L	C2 1,0 mg O ₂ /L	C2 0,1 mg O ₂ /L	C3 avec biofilm	C3 sans biofilm
C_0	1,46E+04	1,81E+04	1,05E+04	7,17E+03	8,17E+03	1,10E+04
$C_{0\ inf}$	4,64E+03	1,29E+04	5,69E+03	6,57E+03	7,27E+03	7,92E+03
$C_{0\ sup}$	2,46E+04	2,33E+04	1,52E+04	7,76E+03	9,07E+03	1,41E+04
k_1	-721	-803	-511	-303	-335	-483
$k_{1\ inf}$	-1 645	-1 284	-963	-359	-419	-769
$k_{1\ sup}$	204	-322	-60	-246	-252	-197
SSE	1,66E+08	4,48E+07	4,27E+07	6,62E+05	1,34E+06	1,58E+07
r^2	0,5394	0,8430	0,7118	0,9824	0,9690	0,8461
$adjusted\ r^2$	0,4242	0,8037	0,6397	0,9780	0,9612	0,8076
$RMSE$	6 433	3 348	3 268	407	579	1 991

Tableau 17. Coefficients et paramètres du modèle de cinétique d'ordre 1 de l'acide salicylique pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

	C1 0,5 mg O ₂ /L	C1 1,0 mg O ₂ /L	C2 1,0 mg O ₂ /L	C2 0,1 mg O ₂ /L	C3 avec biofilm	C3 sans biofilm
C_0	2,237E+04	2,234E+04	1,367E+04	7 776	8 900	1,312E+04
$C_{0\ inf}$	1,422E+04	1,990E+04	1,062E+04	6 708	6 946	1,004E+04
$C_{0\ sup}$	3,052E+04	2,478E+04	1,672E+04	8 844	1,085E+04	1,620E+04
k_2	-0,2225	-0,1229	-0,1895	-0,0865	-0,0776	-0,1105
$k_{2\ inf}$	-0,3827	-0,1550	-0,3006	-0,1260	-0,1273	-0,1755
$k_{2\ sup}$	-0,0622	-0,0907	-0,0784	-0,0471	-0,0279	-0,0454
SSE	3,96E+07	4,12E+06	7,45E+06	1,23E+06	3,22E+06	6,82E+06
r^2	0,8898	0,9856	0,9497	0,9673	0,9257	0,9338
$adjusted\ r^2$	0,8622	0,9820	0,9371	0,9591	0,9072	0,9172
$RMSE$	3 147	1 014	1 365	554,4	896,6	1 306

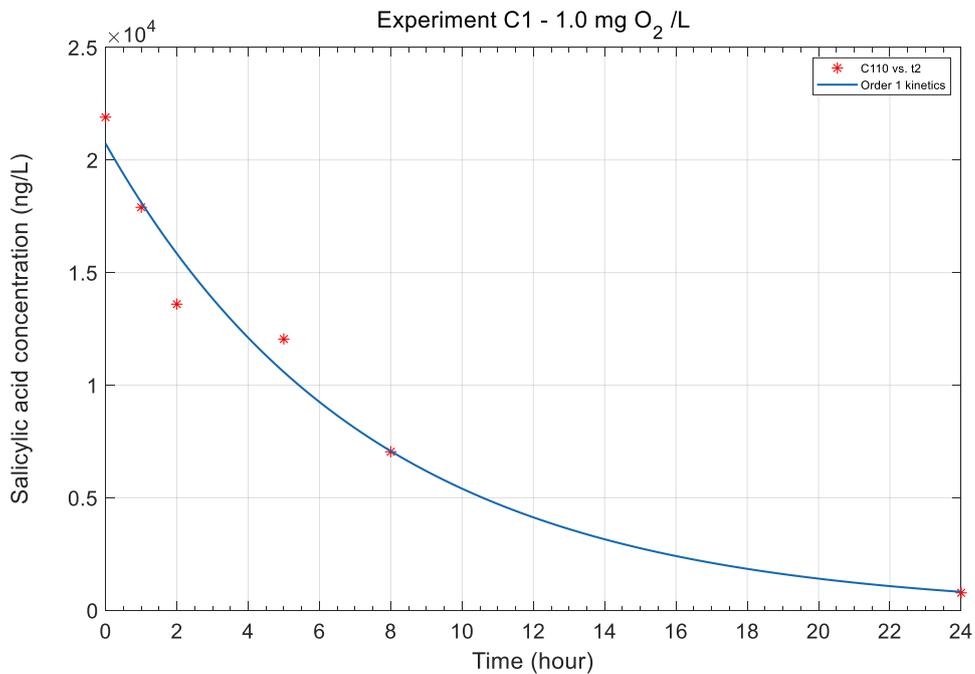


Figure 108. Régression de la cinétique d'ordre 1 pour la campagne C2, pilote avec 1,0 mg O₂/L.

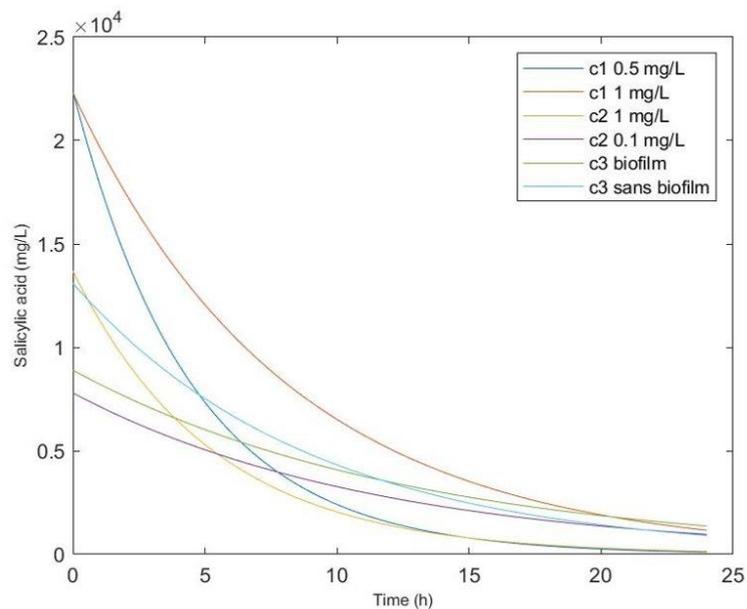


Figure 109. Modélisation des cinétiques d'ordre 1 de dégradation de l'acide salicylique pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

6.6 ETUDE DE CORRELATION

La concentration en oxygène dissous appliquée dans les pilotes ne semblant pas être le facteur prépondérant des cinétiques de dégradation observées et modélisées, une étude de corrélation exploratoire entre les coefficients k_i , caractérisant la vitesse de dégradation, a été effectuée en utilisant les autres grandeurs disponibles pour caractériser les expérimentations des trois campagnes : les pourcentages de dégradation sur 24 h, la concentration en oxygène dissous, la température, le potentiel rédox, les concentrations en MES et MVS initiales au début de chaque expérimentation.. Les résultats sont présentés respectivement pour le paracétamol et l'acide salicylique dans les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

6.6.1 Paracétamol

La matrice de corrélation du **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** indique que le coefficient k_1 de la cinétique linéaire de dégradation du paracétamol est fortement corrélé aux concentrations en MES et MVS présentes au début des expérimentations, mais pas à la concentration en oxygène dissous, au rédox ni à la température. Il semblerait donc que la dégradation du paracétamol, dans les conditions expérimentales des pilotes, soit principalement liée aux matières en suspension. Ce résultat doit toutefois être pris avec précaution car nous n'avons que peu de données sur trois campagnes seulement.

Tableau 18. Matrice de corrélation pour le paracétamol pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

Paracétamol	coefficient k_1	abattement %	O ₂	température	rédox	MES initiale	MVS initiale
coefficient k_1	1.000	0.997	-0.015	0.057	-0.003	0.872	0.777
abattement %		1.000	-0.006	0.011	-0.021	-0.857	-0.761
O ₂			1.000	-0.550	0.987	0.253	0.419
température				1.000	-0.600	0.187	0.159
rédox					1.000	0.255	0.401
MES initiale						1.000	0.976
MVS initiale							1.000

6.6.2 Acide salicylique

La matrice de corrélation du **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** indique que le coefficient k_2 de la cinétique exponentielle de dégradation de l'acide salicylique est corrélée significativement à la température et, dans une moindre mesure, à la concentration en oxygène dissous (et donc indirectement au potentiel rédox), mais pas aux concentrations en MES et MVS présentes au début des expérimentations. Il semblerait donc que la dégradation de l'acide salicylique, dans les conditions expérimentales des pilotes, soit principalement liée à la température et plus faiblement à la concentration en oxygène dissous. A nouveau, ce résultat doit être pris avec précaution car nous n'avons que peu de données sur trois campagnes seulement.

Tableau 19 : Matrice de corrélation pour l'acide salicylique pour les 6 expérimentations sur pilotes à Bellecombe.

Acide salicylique	coefficient k_2	abattement %	O ₂	température	rédox	MES initiale	MVS initiale
coefficient k_2	1.000	0.730	0.452	-0.732	0.392	-0.090	-0.019
abattement %		1.000	-0.150	-0.536	-0.185	-0.542	-0.561
O ₂			1.000	-0.550	0.987	0.253	0.419
température				1.000	-0.600	0.187	0.159
rédox					1.000	0.255	0.401
MES initiale						1.000	0.976
MVS initiale							1.000

6.7 Conclusions

Les expérimentations effectuées sur les deux pilotes installés en entrée de la STEU de Bellecombe avaient pour objectif de détecter, et si possible quantifier, les transformations affectant les molécules de résidus de médicaments présents dans les eaux usées domestiques, en essayant de reproduire de manière artificielle et contrôlée des conditions correspondant approximativement à celles que l'on peut rencontrer en réseau gravitaire en conditions aérobies. Les molécules ont été mesurées uniquement dans la phase dissoute, au vu des résultats antérieurs (paragraphe 4.2 de ce rapport ; Sipibel, 2016 ; Pouzol, 2018) qui montraient que la phase particulaire était négligeable pour la presque totalité des molécules suivies.

Parmi les molécules suivies, seuls le paracétamol et l'acide salicylique subissent un abattement significatif dans les conditions expérimentales mises en œuvre. La ciprofloxacine montre également un abattement, mais qui correspond à une adsorption sur les MES et pas à une réelle dégradation (des expérimentations complémentaires permettraient de vérifier ce point de manière plus rigoureuse). Les autres molécules étudiées ne montrent pas d'abattement ou des résultats très fluctuants difficiles à interpréter.

Le calage de modèles cinétiques de transformation indique que la dégradation du paracétamol suit une cinétique linéaire d'ordre 0 et l'acide salicylique une cinétique exponentielle d'ordre 1. Une analyse de corrélation exploratoire indique par ailleurs que la dégradation du paracétamol, dans les conditions expérimentales des pilotes, apparaît principalement liée aux matières en suspension en début d'expérimentation, et que celle de l'acide salicylique est davantage corrélée à la température et dans une moindre mesure à la concentration en oxygène dissous.

Ces résultats ont été obtenus uniquement sur trois campagnes expérimentales conduites à la fin du projet RILACT, sans possibilité technique ni financière de les prolonger. Les conclusions obtenues demeurent donc préliminaires et des expérimentations complémentaires devraient être effectuées pour approfondir certains points.

7. CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce rapport avaient pour objectif de détecter et, le cas échéant, de quantifier les transformations et dégradations éventuelles des résidus de médicaments lors de leur transfert en réseau d'assainissement gravitaire en conditions aérobies. Il comporte deux volets complémentaires : d'une part des campagnes de terrain en réseau, d'autre part des essais pilotes en conditions contrôlées.

Les premiers tests sur le réseau d'assainissement du SRB à Bellecombe ont montré que les temps de séjour sur le plus long tronçon sans branchements disponible étaient beaucoup trop courts (quelques minutes) pour pouvoir mettre en évidence la moindre différence entre les points de prélèvement amont et aval en termes de concentrations en médicaments. Une recherche d'autres tronçons expérimentaux élargie à la région du Genevois a été effectuée, et deux tronçons ont été présélectionnés : le Bouclage Nord 2 à Annemasse et la galerie de Chouilly. Après visite des sites et prélèvements exploratoires, la galerie de Chouilly a été finalement sélectionnée et a fait l'objet de plusieurs campagnes de mesure. Ces campagnes, pour des temps de transfert des effluents de 35 à 45 min, n'ont montré aucune différence significative en concentrations en médicaments entre l'amont et l'aval. Il apparaît donc que, si des transformations / dégradations ont lieu en réseau gravitaire en conditions aérobies, elles ne peuvent se produire que pour des temps de transfert de plusieurs heures.

Des pilotes expérimentaux ont donc été construits pour essayer de mettre en évidence ces processus sur des durées plus longues, en essayant de se rapprocher des conditions aérobies présentes en réseau. Après construction et validation des pilotes, une campagne expérimentale a été mise en place sur la STEU de la Feysine à Lyon. Malheureusement, les eaux usées en entrée de station n'étaient pas du tout dans des conditions aérobies permettant de réaliser les expérimentations prévues. Les pilotes ont donc été déplacés sur la STEU de Bellecombe où les conditions expérimentales se sont avérées satisfaisantes. Trois campagnes ont pu être effectuées. Parmi les médicaments suivis, seuls le paracétamol et l'acide salicylique ont montré un abattement significatif dans les conditions expérimentales mises en œuvre. La ciprofloxacine a montré également un abattement, mais qui correspond à une adsorption sur les MES et pas à une réelle dégradation. Les autres médicaments étudiés ne montrent pas d'abattement ou des résultats très fluctuants difficiles à interpréter. La dégradation du paracétamol suit une cinétique linéaire d'ordre 0 et l'acide salicylique une cinétique exponentielle d'ordre 1. Une analyse de corrélation exploratoire indique par ailleurs que la dégradation du paracétamol, dans les conditions expérimentales des pilotes, apparaît principalement liée aux matières en suspension en début d'expérimentation, et que celle de l'acide salicylique est davantage corrélée à la température et dans une moindre mesure à la concentration en oxygène dissous.

Ces premiers résultats en conditions aérobies complètent ceux qui ont été obtenus en conditions anaérobies sur la conduite de refoulement du Pôle de Santé d'Arcachon (projet RILACT, Tâche 2.1, Livrable L3-1 de novembre 2018).

A terme, les processus de transformation / dégradation des médicaments en réseau, tant en conditions aérobies qu'anaérobies, après des travaux expérimentaux complémentaires nécessaires pour affiner les cinétiques des molécules les plus affectées par ces processus, pourraient être inclus dans des modèles pour compléter les travaux de la thèse de Pouzol (2018).

8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Choubert J.-M., Pomies M., Miège C., Martin Ruel S., Budzinski H., Wisniewski C. (2012). Elimination des micropolluants par les stations d'épuration domestiques. *Sciences Eaux and Territoires*, 9, 6-15. Disponible sur http://www.set-revue.fr/sites/default/files/articles/pdf/Elimination_des_micropolluants_par_les_stations_depuration_domestiques.pdf (consulté le 09/03/2021).
- de Bénédictis J., Bertrand-Krajewski J.-L. (2005). Measurement of infiltration rates in sewer systems by use of oxygen isotopes. *Water Science and Technology*, 52(3), 229-237.
- Eymery F., Choubert J.-M., Lepot B., Gasperi J., Lachenal J., Coquery M. (2011). *Guide technique opérationnel : Pratiques d'échantillonnage et de conditionnement en vue de la recherche de micropollutants prioritaires et émergents en assainissement collectif et industriel*, Version 1. Irstea / Cemagref, 85 p. Disponible sur <https://hal.inrae.fr/hal-02597244/document> (consulté le 09/03/2021).
- Lepot M., Lipeme Kouyi G., Bertrand-Krajewski J.-L. (2011). Vérification des mesures de débit en réseau d'assainissement par traçage à la Rhodamine WT. *La Houille Blanche*, 4, 43-48. doi:10.1051/lhb/2011045.
- Lepot M., Momplot A., Lipeme Kouyi G., Bertrand-Krajewski J.-L. (2014). Rhodamine WT tracer experiments to check flow measurements in sewers. *Flow Measurement and Instrumentation*, 40, 28-38. doi: 10.1016/j.flowmeasinst.2014.08.010.
- Pouzol T. (2018). *Monitoring and modelling of pharmaceuticals in wastewater - Daily and hourly loads in both hospital and urban wastewater*. PhD thesis: INSA Lyon, France, Feb. 2018.
- Roma M., Wentzell S., Weller M. (2011). *Removal of Ciprofloxacin from Water using Adsorption, UV Photolysis and UV/H2O2 Degradation*. Worcester Polytechnic Institute, student work, 71 p.
- Sipibel (2016). *Rapport 2011-2015 – Résultats de quatre années de suivi, d'études et de recherches sur le site pilote de Bellecombe*. Villeurbanne (France) : GRAIE, 174 p. Disponible sur <http://www.graie.org/Sipibel/publications/sipibel-rapport-effluentshospitaliersmedicaments-oct16.pdf> (consulté le 01/03/2021).
- Soulier C., Gabet V., Lardy S., Lemenach K., Pardon P., Esperanza M., Miège C., Choubert J.-M., Martin S., Bruchet A., Coquery M., Budzinski H. (2012). Zoom sur les substances pharmaceutiques : présence, partition, devenir en station d'épuration. *Techniques Sciences Méthodes*, 1/2, 63-77.

9. ANNEXE 1

Analyses d'écotoxicité sur les échantillons préliminaires des tronçons Bouclage Nord et Galerie de Chouilly

9.1 BIOESSAIS EFFECTUES

Bioessai	Norme associée ou méthodologie
Mobilité de <i>Daphnia magna</i> (daphnie) 24h et 48h	NF EN ISO 6341
Croissance de <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (algue) 72h	NF T90-375
Reproduction de <i>Brachionus calyciflorus</i> (rotifère) 48h	Rotokit®, NF ISO 20666
Croissance de <i>Heterocypris incongruens</i> (ostracode) 6 jours	Protocole du concepteur du Toxkit®, modifié pour augmenter sa sensibilité (95% d'échantillon)

9.2 RESULTATS DES BIOESSAIS

- Tronçon Bouclage Nord 2 à Annemasse

		Résultat	Intervalle de confiance
Daphnies Dm	Mobilité 24h	NR	NR
		CE50 24h = 24,1 %	20,8 - 29,2
Daphnies Dm	Mobilité 48 h	NR	NR
		CE50 48h = 23,7 %	20,8 - 30,5
Rotifères Bc	Reproduction 48h	CE20 = 51,8 %	21,5 - 66,3
Algues PS	Croissance 72h	CE20 = 22.5 %	19.5 - 26.7
Ostracodes Hi	Mortalité	% mortalité = 65%	-
	Croissance 6j	% inhibition = 6,7 %	-

Conclusion : toxicité importante. La mortalité des ostracodes est très élevée, cela exclut toute interprétation du résultat chronique de croissance.

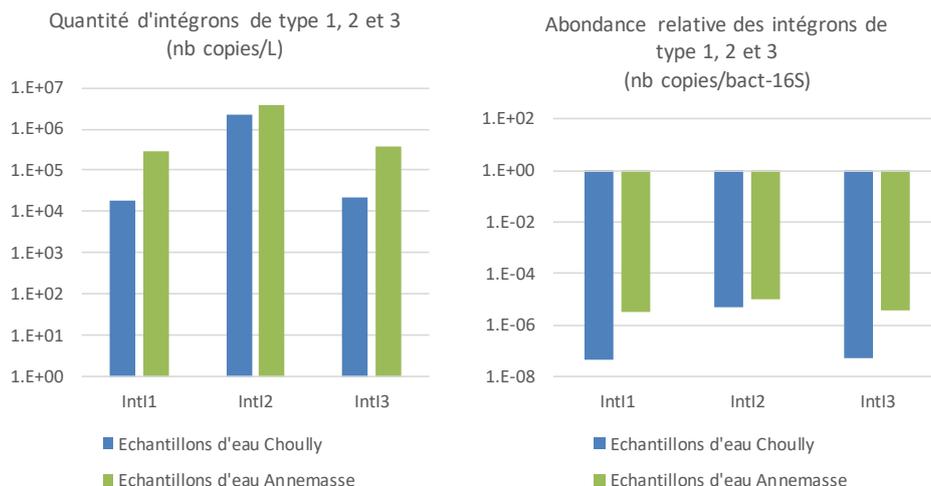
- Galerie de Chouilly

		Résultat	Intervalle de confiance
Daphnies Dm	Mobilité 24h	NR	NR
		Pas de toxicité	-
Daphnies Dm	Mobilité 48h	NR	NR
		Pas de toxicité	-
Rotifères Bc	Reproduction 48h	Pas de toxicité	-
Algues PS	Croissance 72h	CE20 = 75,6%	66 - 87,9
Ostracodes Hi	Mortalité 6j	Pas de mortalité	-
	Croissance 6j	Pas de toxicité	-

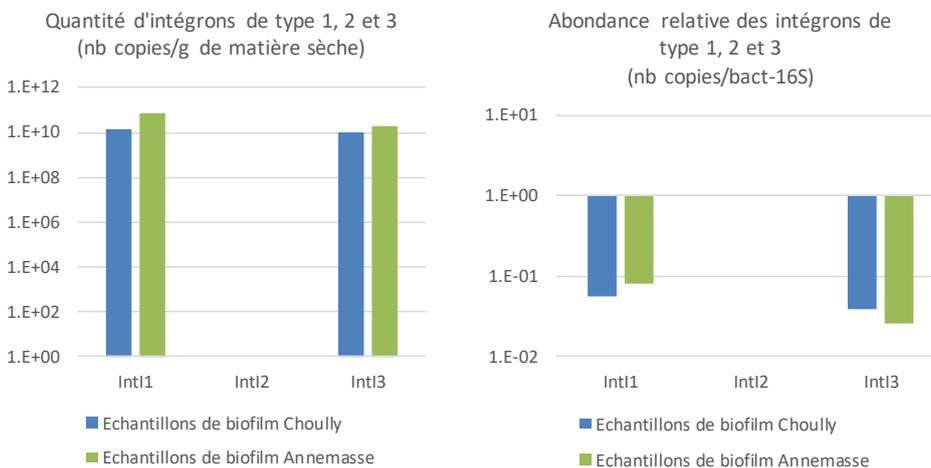
Conclusion : pas de toxicité (mais conditions de prélèvement exceptionnelles avec très fort débit et dilution partielle des effluents).

9.3 RESULTATS DES TESTS D'ANTIBIORESISTANCE

- Sur échantillons d'eau



- Sur échantillons de biofilm



Conclusions :

- La quantité d'intégrons dans les échantillons est peu importante (effluent urbain SIPIBEL : $10^7 - 10^{10}$).
- La classe 2 est plus représentée que les autres, généralement c'est la classe 1.
- Annemasse présente plus de résistance potentielle que Chouilly (différence d'abondance relative dans l'eau : 2 log).